

**Darstellung von anorganischen Chelatpolymeren
durch die Decarboxylierung von Metalltrichloracetaten
Szilard-Chalmers-Trennungen
an Calcium- und Kobalt-Polymeren**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Gerd Möhlmann
aus Berlin

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

**Darstellung von anorganischen Chelatpolymeren
durch die Decarboxylierung von Metalltrichloracetaten
Szilard-Chalmers-Trennungen
an Calcium- und Kobalt-Polymeren**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Gerd Möhlmann

aus Berlin

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 18.10.1966

Referent: Professor Dr. K. Starke
Korreferent: Professor Dr. M. Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung: 5. November 1966

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Forschung über die Entwicklung der menschlichen Sprache.

2. Allgemeines

- 1. Die Sprache ist ein soziales Phänomen.
- 2. Die Sprache ist ein kulturelles Erbe.
- 3. Die Sprache ist ein Werkzeug der Kommunikation.
- 4. Die Sprache ist ein Ausdruck der menschlichen Natur.

3. Die Entwicklung der Sprache

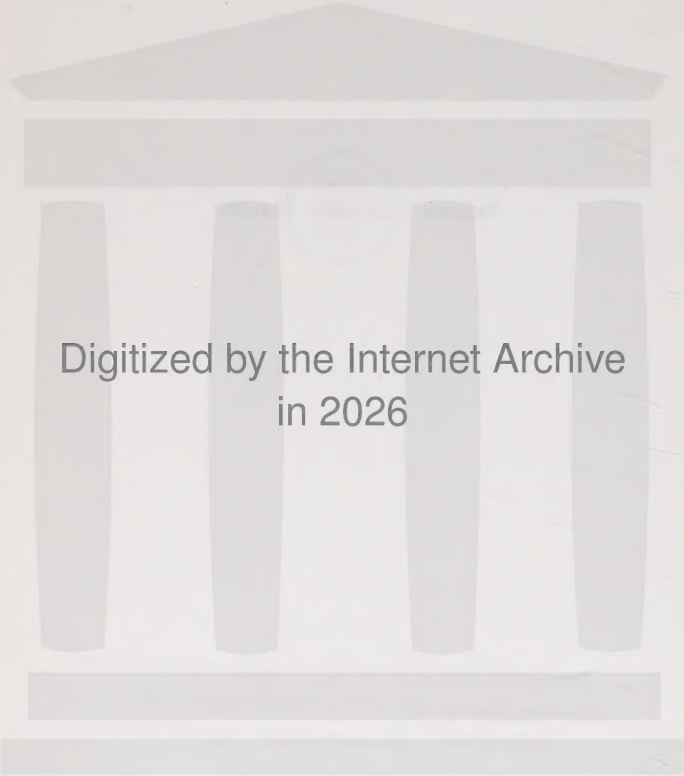
- 1. Die Sprache entwickelt sich in der Kindheit.
- 2. Die Sprache entwickelt sich in der Jugend.
- 3. Die Sprache entwickelt sich in der Erwachsenenzeit.
- 4. Die Sprache entwickelt sich in der Alterung.
- 5. Die Sprache entwickelt sich in der Krankheit.
- 6. Die Sprache entwickelt sich in der Vererbung.
- 7. Die Sprache entwickelt sich in der Umwelt.
- 8. Die Sprache entwickelt sich in der Kultur.
- 9. Die Sprache entwickelt sich in der Gesellschaft.
- 10. Die Sprache entwickelt sich in der Menschheit.

4. Die Sprache und die Psyche

Die Sprache ist ein Ausdruck der menschlichen Psyche. Sie ist ein Spiegelbild der menschlichen Seele.

5. Die Sprache und die Kultur

- 1. Die Sprache ist ein Ausdruck der menschlichen Kultur.
- 2. Die Sprache ist ein Spiegelbild der menschlichen Kultur.
- 3. Die Sprache ist ein Werkzeug der menschlichen Kultur.
- 4. Die Sprache ist ein Ausdruck der menschlichen Kultur.
- 5. Die Sprache ist ein Spiegelbild der menschlichen Kultur.
- 6. Die Sprache ist ein Werkzeug der menschlichen Kultur.
- 7. Die Sprache ist ein Ausdruck der menschlichen Kultur.
- 8. Die Sprache ist ein Spiegelbild der menschlichen Kultur.
- 9. Die Sprache ist ein Werkzeug der menschlichen Kultur.
- 10. Die Sprache ist ein Ausdruck der menschlichen Kultur.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554402_0082

I N H A L T

	Seite
I. EINLEITUNG	7
II. DIE BASENKATALYSIERTE DECARBOXYLIERUNG VON METALLTRICHLORACETATEN IN GEGENWART H-ACI= DER VERBINDUNGEN	9
1 Allgemeines	9
1.1 Mechanismus	9
1.11 Einfluß des α -C-Atoms	10
1.12 Änderung an der Carboxylgruppe	10
1.2 Reaktionen des Trichlorcarbanions	12
2 Versuchsbeschreibungen und Ergebnisse	14
2.1 Einleitung	14
2.2 Zersetzung von Metalltrichlorace= taten	15
2.21 Einfluß verschiedener Lösungsmittel	16
2.22 Calcium-, Strontium-, Kupfer- und Uranyltrichloracetat	19
2.23 Protonendonator im Überschuß	21
2.24 Lösungsmittelgemische	21
2.3 Präparative Anwendungen	23
3 Zusammenfassung	25
III. DIE DARSTELLUNG ANORGANISCHER KOORDINATIONS- KETTEN-POLYMERER	26
1 Allgemeines	26
2 Darstellung von Koordinationspolymeren nach der Trichloracetat-Methode	28
3 Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methan als bi= funktioneller Ligand	29
3.1 Diskussion und Ergebnisse	30
3.2 Eigenschaften der Polymeren	34
4 Vorversuche zur Darstellung von Koordina= tionspolymeren mit Bis-(β -Diketonen)	36

IV.	SZILARD-CHALMERS-TRENNUNGEN AN CALCIUM- UND KOBALT-POLYMEREN	38
1	Allgemeines	38
1.1	Der Szilard-Chalmers-Effekt	38
1.2	Physikalische Grundlagen	39
1.21	Das Verhalten energiereicher Atome in kondensierten Systemen	40
1.22	Berechnung maximaler Rückstoßenergien	44
1.23	Nuklide, die bei der (n,γ)-Reaktion mit Calcium und Kobalt entstehen	44
1.3	Aussichtsreiche Targets	46
2	Versuchsbeschreibungen und Ergebnisse	47
2.1	Die heterogene Extraktion	47
2.2	Optimale Versuchsbedingungen	50
2.21	Vorversuche mit Verbindungen verschie- dener Darstellverfahren	50
2.22	Löslichkeit des Kobalt- und Calcium- Polymeren	51
2.23	Abhängigkeit der Ausbeute von Schüt- teldauer und Extraktionsmittel	52
2.24	Vergleich verschiedener Extraktionsver- fahren	55
2.3	Anreicherung von ^{60}Co	59
2.4	Anreicherung von ^{45}Ca und ^{47}Ca	63
3	Diskussion	70
3.1	Löslichkeit des Targets	70
3.2	Anreicherungs faktoren	71
3.3	Extraktionsmechanismus	72
V.	ZUSAMMENFASSUNG	74

VI.	EXPERIMENTELLES	77
1	Chemikalien und Lösungsmittel	77
2	Präparate	77
	Metalltrichloracetate von: Natrium, Beryllium, Strontium, Mangan, Kobalt, Kupfer und Uranyl	77
	Natriumdibenzoylmethid	81
	Calcium-bis-dibenzoylmethid	81
	Kupfer-bis-dibenzoylmethid	82
	Kupfer-dichloro-dipyridin	82
	1,1,3,3-Tetrabenzoylpropan	83
	Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methan	83
	Bis-(8-Hydroxychinolal)-Methan-Polymere von: Beryllium, Calcium, Mangan, Kobalt und Uranyl	84
3	Analysen	84
4	Apparate	86
	4.1 Decarboxylierungsapparatur	86
	4.2 Versuchsbeschreibung	89
5	Bestrahlungen	90
	5.1 Vorbereitung des Targets	90
	5.2 Bestrahlung und Aufarbeitung	91
	5.3 Abtrennung der Rückstoßatome	91
6	Aktivitätsmessungen	91
	6.1 Gammamessung	92
	6.2 Betamessung	92
	6.3 Gamma-Spektren	93
	LITERATURVERZEICHNIS	95

Erläuterungen

Hochgesetzte arabische Zahlen im Text bezeichnen die Literaturangaben auf Seite 95.

Römische Zahlen beziehen sich auf Formeln und Verbindungen im theoretischen Teil.

Hochgesetzte arabische Zahlen an Elementsymbolen geben die Massenzahl des betreffenden Nuklids wieder.

I. EINLEITUNG

An vielen Atomkernen werden mit thermischen Neutronen (n, γ)-Reaktionen ausgelöst. Der um ein Neutron reichere isotope Kern erhält in Folge der Abgabe von Gammaquanten einen Rückstoß. Bestrahlt man eine chemische Verbindung, die ein Element enthält, das diese Kernreaktion eingeht, so kann es infolgedessen zu einer Sprengung der chemischen Bindung kommen. Dieser Effekt wurde von SZILARD und CHALMERS¹⁾ zur Abtrennung der nun in einer anderen chemischen Bindungsform vorliegenden Rückstoßatome ausgenutzt.

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, mit Hilfe der (n, γ)-Reaktion die Anreicherung von ^{45}Ca an geeigneten Targetverbindungen zu studieren. Szilard-Chalmers-Trennungen an den meist stark ionisierten Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle scheiterten bisher an dem raschen Isotopenaustausch. Neuerdings berichteten EBIHARA et al.^{2,3)} über die Anreicherung von Radiocalcium aus Oxinaten. Die erzielten Ausbeuten waren jedoch auf Grund der relativ leichten Löslichkeit des Targets niedrig. Dagegen schienen schwerlösliche Festkörperverbindungen wegen des geringeren Isotopenaustausches für die Herstellung von trägerfreiem Material aussichtreicher zu sein⁴⁾.

Anorganische Koordinationspolymere versprachen als schwerlösliche Verbindungen geeignet zu sein, Radiocalcium mit hohen spezifischen Aktivitäten zu gewinnen. Ihre Darstellung ist vielfach in der Literatur beschrieben worden. Bei den bekannten Verfahren spielt jedoch die thermische Zersetzung von Monomereinheiten und/oder des Polymeren selbst, ferner das Vorliegen von nicht exakten stöchiometrischen Verhältnissen durch die Verflüchtigung der Ausgangsverbindungen sowie die durch Nebenreaktionen des Monomeren eingeschleppten Verunreinigungen eine mehr oder minder große Rolle. Ionogen gebundenes Metall aber würde zusammen mit den Rückstoßatomen extrahiert und dadurch der Anreicherungsfaktor erheblich herabgesetzt werden.

Für die Verwendung von anorganischen Koordinations-Polymeren als Targets für Szilard-Chalmers-Trennungen mußten daher solche Nachteile bekannter präparativer Verfahren durch die Entwicklung einer geeigneteren Methode umgangen werden.

Vorversuche haben ergeben, daß die Zersetzungsreaktion von Metalltrichloracetaten in Gegenwart eines Komplexbildners geeignet ist, entsprechende Metallderivate in nichtwässrigem Medium darzustellen. Bei der Zersetzung des Trichloracetats entstehen als leichtflüchtige Produkte CHCl_3 und CO_2 . Metalltrichloracetate lassen sich bequem aus Oxiden, Carbonaten oder Nitraten rein darstellen und sind in vielen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; dies ließ sie als Metall-Ausgangsverbindungen für derartige Umsetzungen besonders interessant erscheinen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte, von denen jeder eine in sich abgeschlossene Untersuchung mit eigener Problemstellung darstellt.

- (1) Die Untersuchung der basenkatalysierten Decarboxylierung von Metalltrichloracetaten in Gegenwart H-acider Verbindungen
- (2) Die Darstellung von anorganischen Koordinations-Ketten-Polymeren mit Hilfe der Trichloracetat-Methode
- (3) Szilard-Chalmers-Trennungen an Calcium- und Kobaltpolymeren

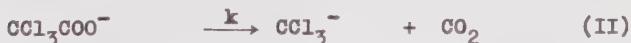
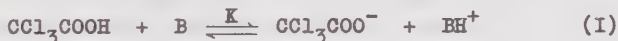
II. DIE BASENKATALYSIERTE DECARBOXYLIERUNG VON METALLTRICHLORACETATEN IN GEGENWART H-ACIDER VERBINDUNGEN

1 Allgemeines

Trichloressigsäure ist in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform und anderen nichtbasischen Lösungsmitteln stabil. Selbst in kochender Essigsäure tritt keine Zersetzung ein. Hin= gegen wird sie in Wasser, Formamid und Anilin, sowie in anderen basischen Lösungsmitteln mehr oder weniger schnell decarboxyliert. Entsprechend zersetzen sich ihre Salze außer in basischen Medien ebenfalls in Isoamylalkohol, Acetylacetat, Äthylalkohol, Essig= säure und Aceton, wenn auch erst bei höheren Temperaturen⁵⁾.

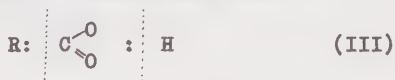
1.1 Mechanismus der Decarboxylierungsreaktion

Kinetische Untersuchungen über die Zersetzung der Trichlor= essigsäure und ihrer Salze in verschiedenen Lösungsmitteln haben gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Trichloracetationen abhängig ist und in Gegenwart eines Über= schusses des Lösungsmittels eine Reaktion erster Ordnung dar= stellt. VERHOECK⁵⁾ sieht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Decarboxylierung in der monomolekularen Zersetzung des Tri= chloracetations, wobei Kohlendioxid und intermediär das Trichlor= carbanion gebildet werden:



In Gleichung (I) bedeutet B ein Protonenakzeptor

Dem Wesen nach ist die Decarboxylierungsreaktion eine elektro= phile Substitution des Anions R^- - welches durch Heterolyse der Bindung zwischen dem Carboxylkohlenstoff (C_9) und dem organischen Rest entsteht - durch ein Proton⁶⁾



Die Aktivierungsenergie der Decarboxylierung wird im wesentlichen durch den Elektronenzustand des α -C-Atoms des organischen Restes bestimmt. Außerdem kann durch Änderungen an der Carboxylgruppe selbst die Wirkung von C_0 beeinflusst werden.

1.11 Einfluß des α -C-Atoms

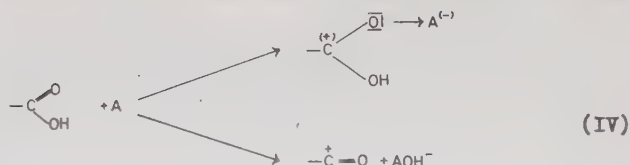
Die Heterolyse der Bindung zur Carboxylgruppe wird dann leicht eintreten, wenn die Elektronendichte des α -C-Atoms gering, d.h. seine Elektronenaffinität groß ist. Von den Monocarbonsäuren, deren α -Kohlenstoffatom stark positiviert ist, interessieren in diesem Zusammenhang die dreifach halogenierten Essigsäuren. Wegen des starken -I-Effektes der drei Halogenatome und der Resonanz der Carboxylatgruppe ist die effektive positive Ladung am Kohlenstoffatom C_0 größer als beispielsweise bei der undissoziierten Malonsäure.

Die Salze der Trifluoressigsäure⁷⁾ lassen sich erheblich schwieriger decarboxylieren als die Trichloracetate^{8,9)}, während andererseits die Salze der Tribromessigsäure zu leicht zersetzlich sind¹⁰⁾. Die Trichloressigsäure nimmt also ihrer Stabilität nach eine Mittelstellung unter den dreifach halogenierten Essigsäuren ein und war zur Darstellung von Metallsalzen für die vorliegenden Untersuchungen am besten geeignet.

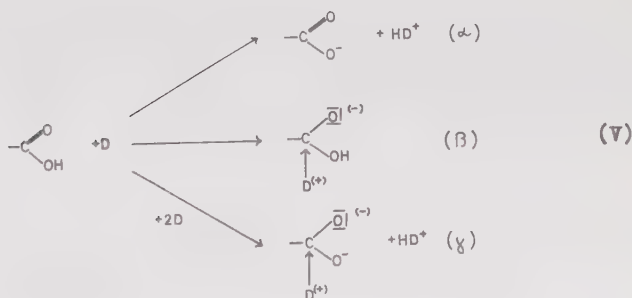
1.12 Änderungen an der Carboxylgruppe

Die Untersuchungen über den Einfluß von Lösungsmitteln und Katalysatoren auf die Decarboxylierungsreaktion im allgemeinen¹¹⁾ sowie auf die Zersetzung speziell der Trichloracetate¹²⁾ hat zu der Überzeugung geführt, daß außer der Ladungstrennung für Lösungsmittel hoher DK, auch Donor-Akzeptor-Reaktionen zwischen Carbonsäure und Katalysator beteiligt sein müssen. Der Einfluß des Lösungsmittels kann nach SCHENKEL⁶⁾ wie folgt erklärt werden:

- (a) Durch ein Akzeptormolekül, das eine saure Molekel darstellt, wird C_O positiviert und damit die Aktivierungsenergie erhöht.



- (b) Durch einen basischen Katalysator (Donor-Molekel= basische Molekel) wird C_O negativiert und damit die Decarboxylierung erleichtert.



Von der Dielektrizitätskonstanten (DK) des Lösungsmittels und speziell vom Verhältnis der Aciditäten von H^{+} und von C_O gegenüber der Donormolekel D hängt es ab, in welchem Verhältnis die beiden Neutralisationen α und β) auftreten. Ein Beispiel für den Fall α), wo sich die Decarboxylierung vorwiegend am Anion vollzieht, findet man bei der Zersetzung der Trichloressigsäure in wässrigem Milieu. (Lit. 5,12)

Für den Fall einer basenkatalysierten Decarboxylierung ist die Bildung eines solchen Transition-Komplexes v o r der Spaltung des Trichloracetations durch kinetische Untersuchungen vielfach bestätigt worden^{13,14)}.

Auf Grund dieser Ergebnisse erschienen zweifach substituierte vor den nicht- oder teilweise substituierten Amiden als Katalysatoren für die Decarboxylierung von Trichloracetaten geeignet, da sie keinen stabilisierenden Einfluß im Sinne von (IV) auf das Trichloracetation ausüben. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden daher hauptsächlich N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMA) sowie Tetramethylharnstoff (TMH)¹⁵⁾ als Lösungsmittel studiert.

1.2 Reaktionen des Trichlorcarbanions

Es wurde bereits darauf hingewiesen (Kap.1.1), daß der Zerfall der T r i c h l o r e s s i g s ä u r e in einem geeigneten Medium B, das die Rolle des Protonenakzeptors übernimmt, nach einer Reaktion erster Ordnung für das Carboxylatanion verläuft. Dieser Reaktionsschritt, bei dem als reaktive Zwischenverbindung das Trichlorcarbanion entsteht, ist gefolgt von der Protonierung desselben durch BH^+ zum Chloroform:



In gleicher Weise ist für die Zersetzung von M e t a l l = t r i c h l o r a c e t a t e n die Konzentration der Trichloracetationen geschwindigkeitsbestimmend. Der Unterschied gegenüber der Zersetzung der Trichloressigsäure besteht hier darin, daß Protonen zur Neutralisation des stark basischen Anions, CCl_3^- , von einem dem Reaktionsmedium zugesetzten Protonendonator zur Verfügung gestellt werden müssen, soll nach der Spaltung des Trichloracetatanions die Reaktion (VI) zum Chloroform ablaufen. Das Metallkation des eingesetzten Trichloracetates bildet nach Gl.(VIII) schließlich mit dem Anion des Protonendonators ein Derivat.

Die postulierte Bildung des Trichlorcarbanions kann durch das Abfangen mit einfachen Ketonen bewiesen werden¹⁶⁾. Ferner wurde bei der Umsetzung von Natriumtrichloracetat in aprotonischen Lösungsmitteln beobachtet, wie in Gegenwart von Perchloroverbindungen das Carbanion eine α,β -Eliminierung des Chlors aus diesen Verbindungen bewirkte; die Bildung von CCl_4 ist dafür ein Hinweis¹⁷⁾. In Abwesenheit von Verbindungen, die mit dem Carbanion reagieren können, zerfällt dasselbe unter Bildung von Dichlorcarben:



Die besten Beweise für den Reaktionsverlauf nach (VII) sind Experimente, in denen das Dichlorcarben auf verschiedene Weise abgefangen wird. DOERING und HOFFMANN¹⁸⁾ konnten zeigen, daß bei der Bildung von Dichlorcarben in Gegenwart von Olefinen 1,1-Dichlorcyclopropane entstehen.

Wenn VERHOECK und HALL^{5,9)} bei ihren Untersuchungen über die Zersetzung von Trichloressigsäure bzw. ihrer Salze in protonischen Lösungsmitteln trotzdem eine je nach den Versuchsbedingungen unterschiedliche Chloridmenge in der Reaktionslösung beobachteten (3-10% in wässriger Lösung und weniger als 1% in Alkohol), so kann das heute, nach den Arbeiten von DOERING, HINE und WAGNER (Lit. 18, 19, 17), durch den Zerfall des Trichlorcarbanions nach Gl. (VII) erklärt werden.

Zusammenfassend ergibt sich: In protonischen Lösungsmitteln wird kein Chlorid, sondern ausschließlich CHCl_3 als Reaktionsprodukt anfallen, sofern die Protonierung des Trichlorcarbanions im Vergleich zur Chloridbildung sehr schnell verläuft, d.h. $k_1 \gg k_2$ in den Gl. (VI) und (VII) ist²⁰⁾. Um die Reaktion unter diesen Bedingungen zu studieren, wurde die Zersetzung der Trichloracetate durch organische Basen katalysiert, was im folgenden noch ausführlich beschrieben wird.

Dagegen wird unter den Bedingungen einer thermischen Zersetzung des Trichloracetations und in Abwesenheit eines Protonendonators die Spaltung des Carbanions, CCl_3^- , gegenüber der Neutralisation zum CHCl_3 überwiegen.

Für die Gesamtreaktion wird es von den Bedingungen (Lösungsmittel, Katalysator, Reaktionstemperatur) abhängen, in welchem Verhältnis die Weiterreaktionen (VI) oder (VII) nebeneinander auftreten.

2 Versuchsbeschreibungen und Ergebnisse

2.1 Einleitung

Die präparative Anwendung der Decarboxylierung von Metalltrichloracetaten zur Darstellung von Metallkomplexen und Chelaten ist nur dann interessant, wenn bei der Zersetzung des Trichloracetations ausschließlich CHCl_3 und CO_2 entstehen:



Denn gerade die Möglichkeit des Ausschlusses der Anionen der eingesetzten Metallverbindung macht die Trichloracetatmethode für analytische und präparative Zwecke vielseitig anwendbar, was in dieser Arbeit gezeigt werden soll.

Für verschiedene Metalltrichloracetate wurde daher zunächst der Einfluß der Reaktionstemperatur und des Lösungsmittels auf den Verlauf der Decarboxylierung studiert; dabei interessierte vor allem die Weiterreaktion des intermediär gebildeten Trichlorcarbanions in Gegenwart einer H-aciden Verbindung. Wie in den Kapiteln 1.1 und 1.2 ausführlich erläutert, ist die durch organische Basen katalysierte Decarboxylierung des Trichloracetations für einen Reaktionsverlauf gemäß den Gl. (II) und (VI) am aussichtsreichsten. Es wurden daher hauptsächlich basische Lösungsmittel wie DMF, DMA und TME sowie Pyridin und TME/Methanol-Gemische als Reaktionsmedien gewählt. Um einen Vergleich der Ergebnisse mit einem neutralen Lösungsmittel zu ermöglichen, wurden einige Reaktionen außerdem in 1,2-Dimethoxyäthan (DMA) durchgeführt. Als Protonendonator für das bei der Decarboxylierung gebildete stark basische Carbanion diente ein β -Diketon, das 1,3-Diphenyl-1,3-propandion (Dibenzoylmethan, DBM). Dasselbe wurde jeweils vor der Zugabe des zu untersuchenden Metalltrichloracetates in dem betreffenden

Lösungsmittel gelöst.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse für die Zersetzung des Natrium-, Calcium-, Strontium-, Kupfer- und Uranyltrichloracetates zusammengefaßt. Die Decarboxylierung dieser Metallsalze konnte durch Messung des freiwerdenden Kohlendioxids in gewissen Zeitabständen verfolgt werden. Durch Interpolation wurde - als Maß für die Decarboxylierungsgeschwindigkeit - die Zeit ermittelt, in der die Hälfte der theoretisch berechneten Menge CO_2 freigesetzt war. Über das Ausmaß von Nebenreaktionen gaben die am Ende der Reaktion durchgeführten gaschromatographischen Bestimmungen des gebildeten CHCl_3 und CCl_4 sowie die quantitative Chloridbestimmung im Reaktionsgemisch Aufschluß.

2.2 Untersuchung der Zersetzung von Metalltrichloracetaten

Alle im folgenden beschriebenen Untersuchungen der Zersetzungsreaktion wurden in einer im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich beschriebenen Apparatur durchgeführt (Abb.17 + 18).

Für die Deutung der Ergebnisse, die in den Tabellen 1-4 zusammengefaßt sind, sei noch einmal auf folgendes hingewiesen: Bei einem Reaktionsverlauf, wie er durch die Gleichungen (II) und (VI) wiedergegeben wird, darf die Menge des entstehenden Chloroforms nicht wesentlich unterhalb von 100% liegen. Mit der Zunahme der in Gl. (VII) aufgezeigten, mit (II) konkurrierenden Reaktion muß dagegen die Chloroformbildung etwa in dem Maße abnehmen, wie die Chloridbildung zunimmt. Die erwähnten Tabellen enthalten die gefundenen Chloroformwerte nur für diesen letzten Fall, wo also starke Abweichungen von 100% beobachtet wurden. Für geringe Abweichungen dagegen stellt die wesentlich genauer zu bestimmende Chloridmenge das zuverlässigste Maß für den Anteil dieser Weiterreaktion dar.

2.21 Einfluß verschiedener Lösungsmittel

Versuchsbeschreibung. Im Molverhältnis von 1:1 wurden Natriumtrichloracetat und Dibenzoylmethan (DBM) in DMF, DMA, TMH oder DMA bei verschiedenen Temperaturen erwärmt und wie erwähnt die Zersetzung des Trichloracetatanions durch die quantitative Bestimmung von Cl^- sowie der leichtflüchtigen Reaktionsprodukte verfolgt.

Diskussion der Ergebnisse. Die Decarboxylierung des Natriumtrichloracetates wurde in den vier verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur untersucht; die Ergebnisse werden in Tabelle 1 zusammengefaßt. Für jedes Lösungsmittel wurde die Zeit des 50-prozentigen Umsatzes mindestens für drei Temperaturen bestimmt. Die Menge des gebildeten Chlorids wurde in Äquivalentprozenten, bezogen auf das eingesetzte Trichloracetat, angegeben.

In sehr schwachen basischen Reaktionsmedien, wie in DMA, ist die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der Trichloracetate bei niedrigen Temperaturen infolge der fehlenden katalytischen Wirkung des Lösungsmittels außerordentlich gering (V). 50-prozentige Umsetzung wurde bei 50°C erst nach 285 min erreicht.

Mit höheren Temperaturen bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels (50-prozentige Umsetzung nach 6 min) schreitet die thermische Zersetzung des Trichloracetations immer schneller fort. Damit nimmt aber auch gleichzeitig die Spaltung des primären Zeretzungsproduktes CCl_3^- in Cl^- und $:\text{CCl}_2$ zu, wofür die zunehmende Chloridbildung ein deutlicher Hinweis ist. Durch einen Überschuß des Protonendonators im Reaktionsmedium wurde versucht, diesen weiteren Zerfall des Trichlorcarbanions zu Gunsten der Protonierung zum Chloroform zu verringern. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen jedoch, daß die Konzentration des Protonendonators bei höheren Temperaturen auf das Ausmaß dieser Weiterreaktion (VII) kaum Einfluß hat. Das DMA hat sich daher als Lösungsmittel für die Darstellung von Metallderivaten H-acider

Verbindungen als ungeeignet erwiesen.

Anders verhalten sich die b a s i s c h e n Lösungsmittel D M F , T M H und D M A . Untereinander zeigen sie nur geringfügige Unterschiede in ihrer Fähigkeit, die Decarboxylierung von Trichloracetaten zu katalysieren. Alle drei Basen reagieren mit Natriumtrichloracetat schon bei Zimmertemperatur unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen mit einer für präparative Anwendungen ausreichenden Geschwindigkeit. In den Grenzen eines bestimmten Temperaturbereiches wurde nahezu quantitative Chloroformbildung festgestellt, was bedeutet, daß n a c h der Decarboxylierung die Protonierungsreaktion (VI) überwiegt. Wie die Ergebnisse zeigen, kann man für diesen Temperaturbereich die Chloridbildung vernachlässigen ($<0.02\%$). Dies wird besonders deutlich aus der graphischen Darstellung (Abb.1), in der die gefundenen Chloridwerte der Tabelle 1 in % gegen die Reaktionstemperatur für diese Lösungsmittel aufgetragen wurden.

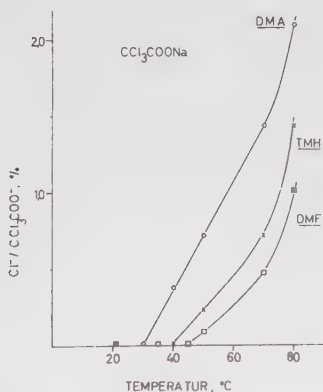


Abb. 1

Decarboxylierung von Natriumtrichloracetat in verschiedenen nichtwässrigen Lösungsmitteln
(Molverhältnis Dibenzoylmethan zu Trichloracetat = 1)

Temperatur (°C)	Dimethoxyäthan		Dimethylformamid		Dimethylacetamid		Tetramethylharnstoff	
	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CCl}_3\text{COO}^-}$ (%)	CO ₂ (50%) (min)	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CCl}_3\text{COO}^-}$ (%)	CO ₂ (50%) (min)	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CCl}_3\text{COO}^-}$ (%)	CO ₂ (50%) (min)	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CCl}_3\text{COO}^-}$ (%)	CO ₂ (50%) (min)
22			< 0.02	7.5	< 0.02	5.2	< 0.02	5.0
30			< 0.02	-	< 0.02	-		
35			< 0.02					
40					0.38	4.0	< 0.02	-
45			< 0.02	-				
50	10.8	282	0.09	4.0	0.72	2.5	0.24	2.0
60								
70			0.48	< 1	1.44	< 1	0.72	< 1
80			1.02	< 1	2.10	< 1	1.44	< 1
85	35.3	6						
153			23.64 ^{a)}	< 1				
166					26.75 ^{b)}	< 1	16.53 ^{c)}	< 1
177								

- a) CHCl_3 = 68%, CO₂ = 69% und CO = 22% ; Zahlenangaben, die mit dem Zeichen "<" versehen sind, bezeichnen die Grenzen der angewandten analytischen und Meßmethoden.
b) CHCl_3 = 56%, CO₂ = 72% und CO = 18% ;
c) CHCl_3 = 36%, CO₂ = 76% und CO = 17% ;

Tabelle 1

Danach stellt das D M F das günstigste der hier untersuchten Lösungsmittel dar. Seine Chloridkurve steigt stärker erst oberhalb 45°C an. In der Reihenfolge $\text{DMF} < \text{TMH} < \text{DMA}$ gewinnt dann der Zerfall des Trichlorcarbanions (VII) mit höheren Temperaturen an Einfluß, feststellbar an der starken Zunahme des Chloridwertes. Dementsprechend wurde auch die Bildung von Kohlenmonoxid und Spuren von CCl_4 beobachtet.

2.22 Calcium-, Strontium-, Kupfer- und Uranyltrichloracetat in Tetramethylharnstoff und Pyridin

Wie für das Natriumsalz beschrieben, wurde die Decarboxylierung unter den gleichen Versuchsbedingungen auch für das Calcium-, Strontium-, Kupfer- und Uranyltrichloracetat in Tetramethylharnstoff untersucht und Cl^- , CO_2 sowie CHCl_3 quantitativ bestimmt. Da sich Pyridin als geeignetes Medium für die Darstellung des Calcium-bis-Dibenzoylmethids erwies, wurden die Untersuchungen auf dieses Lösungsmittel ausgedehnt.

Die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse sind mit denen der Tabelle 1 vergleichbar. Eine Ausnahme bilden die Ergebnisse der Untersuchung dieser Salze in Pyridin; für dieses Lösungsmittel wurden allgemein höhere Chloridwerte gefunden. Löst man bei Zimmertemperatur wasserfreies Kupfertrichloracetat in Pyridin, so zerfällt es sich unter starker Wärmeentwicklung so stürmisch, daß fast quantitativ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ gebildet wird. Die durch Pyridin ausgelöste starke Solvatisierung des Cu^{2+} -Ions beschleunigt einerseits die Decarboxylierung des Kupfertrichloracetates, während die damit verbundene Wärmeentwicklung andererseits die Reaktion (VII) und damit die Bildung des Kupfer-Dichloro-Dipyridin-Komplexes begünstigt. In Gegenwart äquivalenter Mengen von DBM bzw. eines doppelten Überschusses dieses Komplexbildners führt die Zersetzung des Kupfertrichloracetates nur zu 43 resp. 57% zum Chloroform, hingegen zu 27.85 resp. 19.70% zum Chlorid. In der Kälte konnte sowohl das $\text{CuPy}_4(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ wie auch in Gegenwart von DBM das bis-Dibenzoylmethid des Kupfers isoliert werden.

Decarboxylierung verschiedener Metalltrichloracetate in Pyridin und Tetramethylharnstoff
(Dibenzoylmethan und Trichloracetat in äquivalentem Verhältnis)

		C a l c i u m		S t r o n t i u m		K u p f e r		U r a n y l	
Isom. Temp.	(°C)	$\frac{Cl^-}{CCl_3COO^-}$	CO ₂ (50%)	$\frac{Cl^-}{CCl_3COO^-}$	CO ₂ (50%)	$\frac{Cl^-}{CCl_3COO^-}$	CO ₂ (50%)	$\frac{Cl^-}{CCl_3COO^-}$	CO ₂ (50%)
		(%)	(min)	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)	(min)
Py	50	1.50	<1						
TMH	50	<0.03	2.3	0.10	1.8	27.85 ^{a)}	<1	0.15	-
"	60			<0.03	2.1	<0.03	2.0	<0.03	1.8
"	70							0.28	1.0
"	85					0.90	<1	0.33	<1
								0.78	<1

a) $CHCl_3$ = 43%.

Tabelle 2

2.23 Protonendonator im Überschuß

In dieser Versuchsreihe sollte der Einfluß der Konzentration der in dem basischen Lösungsmittel gelösten H-aciden Verbindung auf die Chloridbildung bei der Zersetzung von Natriumtrichloracetat untersucht werden.

Vorversuche hatten ergeben, daß für den Fall einer gleichzeitig erfolgenden Zugabe des Metalltrichloracetates mit einer äquivalenten Menge eines Komplexbildners in das basische Lösungsmittel die Chloridmenge wegen der zu geringen Anfangskonzentration des Protonendonators auf das drei- bis fünffache anstieg. Das kann vermieden werden, indem das Trichloracetat in kleinen Portionen in das Lösungsmittel eingetragen wird, welches den Protonendonator bereits gelöst enthält; dies ist besonders für die präparative Anwendung der Trichloracetat-Methode von Bedeutung. Für den Fall eines Überschusses der in dem basischen Lösungsmittel gelösten H-aciden Verbindung sinkt bei der Zersetzung von Trichloracetaten die Chloridbildung um teilweise mehr als 50%, wie die in der Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse zeigen. Bei den Kochpunkten der Lösungsmittel schreitet die Zersetzung zu rasch fort, als daß ein Überschuß des Protonendonators die Abspaltung eines Cl^- aus dem Trichlorcarbanion verhindern könnte.

2.24 Natriumtrichloracetat in einem Lösungsmittelgemisch

Für die präparative Anwendung der Trichloracetat-Methode ist oftmals ein Überschuß des Komplexbildners im Sinne der vorigen Versuchsreihe unerwünscht. Stattdessen könnte beispielsweise das Lösungsmittel selbst Protonen liefern.

Wie VERHOECK und Mitarbeiter⁵⁾ bei der thermischen Zersetzung von Natriumtrichloracetat in Alkohol feststellten, ist die Decarboxylierungsgeschwindigkeit in diesem und ähnlichen protonischen Lösungsmitteln sehr gering und mit derjenigen in Wasser bzw. 1,2-Dimethoxyäthan zu vergleichen. Die Autoren fanden je nach Reaktionstemperatur bis zu 1% Chlorid.

Decarboxylierung von Natriumtrichloracetat in verschiedenen nichtwässrigen Lösungsmitteln
(Dibenzoylmethan und Trichloracetat in unterschiedlichen Äquivalentverhältnissen)

DEM/CCl ₃ COO ⁻		0		1		2		3	
Temp. Isgn.	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CCl}_3\text{COO}^-}$			$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CCl}_3\text{COO}^-}$	CO ₂ (50%)	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CCl}_3\text{COO}^-}$	CO ₂ (50%)	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{CCl}_3\text{COO}^-}$	CO ₂ (50%)
(°C)	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)
50 DMA			0.72	2.5	0.30	2.5			
70 DMF			0.48	<1	0.12	<1			
80 TMH			1.44	<1	0.24	<1			
85 DMÄ	99.0 ^{a)}	6	35.3 ^{b)}	6	36.5 ^{c)}	6			
153 DMF			23.64	<1	22.97 ^{d)}	<1			
166 DMA			26.75	<1	25.84 ^{e)}	<1			
177 TMH			16.53	<1	15.26 ^{f)}	<1			
							25.85 ^{g)}	<1	
							15.34 ^{h)}	<1	

- a) CHCl₃ = 3% ; d) CHCl₃ = 68% , CO₂ = 75% , CO = 16% ;
b) CHCl₃ = 38% ; e) CHCl₃ = 57% , CO₂ = 77% , CO = 21% ; g) CHCl₃ = 58% , CO₂ = 83% , CO = 15%
c) CHCl₃ = 28% ; f) CHCl₃ = 35% , CO₂ = 79% , CO = 12% ; h) CHCl₃ = 37% , CO₂ = 86% , CO = 10%

Tabelle 3

Läßt man die Reaktion hingegen in einem Lösungsmittelgemisch ablaufen, das aus Methanol und einem basischen Katalysator besteht, so beobachtet man eine erhebliche Zunahme der Decarboxylierungsgeschwindigkeit gegenüber den Versuchen mit reinem Methanol als Lösungsmittel. Die beobachteten Zeiten bis zum Erreichen eines 50-prozentigen Umsatzes können mit der Änderung der Solvation des Trichloracetatanions durch das Methanol erklärt werden. Für alle Untersuchungen blieb dabei das Verhältnis Dibenzoylmethan/Trichloracetat unverändert gleich eins. (Tabelle 4)

Mit dieser Versuchsreihe konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei bestimmten Methanol/TMH-Gemischen für präparative Zwecke ausreichend und die Chloridbildung gegenüber Versuchen mit reinem T M H deutlich herabgesetzt ist.

2.3 Präparative Anwendungen

Die Zersetzung halogenierter Essigsäuren wurde wiederholt in der Literatur beschrieben und zur Lösung präparativer wie analytischer Probleme angewandt^{7,17,21,22,23}).

Die basenkatalysierte Zersetzung von Metalltrichloracetaten in Gegenwart H-acider Verbindungen hat sich als geeignet erwiesen, Metallderivate in nichtwässrigem Medium darzustellen. Vom Dibenzoylmethan z.B. lassen sich nicht nur mit den Übergangsmetallen, sondern auch mit den Alkali- und Erdalkalimetallen bequem reine Derivate darstellen. (s. Experimentelles) Versuche mit anderen H-aciden Verbindungen wie Malonsäurediäthylester, Acetylaceton oder Benzoylaceton lieferten mit Natriumtrichloracetat unter den gleichen experimentellen Bedingungen die entsprechenden Salze. Bei diesen Umsetzungen ist von Vorteil, daß in Gegenwart einer organischen Base die Reaktion unter sehr milden Bedingungen (35°C) schon nach etwa 15 min quantitativ verlaufen ist.

Decarboxylierung von Natriumtrichloracetat in Methanol-Tetramethylharnstoff-Gemischen
(Dibenzoylmethan und Trichloracetat in äquivalentem Verhältnis)

Temperatur (°C)	Tetramethylharnstoff (Vol.%)	Cl ⁻ /CCl ₃ COO ⁻ (%)	CO ₂ (50%) (min)
50	0	1.25	» 720
65	0	6.75	258
50	10	0.90	72
50	18	0.05	30
50	100	0.24	2.0

Tabelle 4

3 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit vorgelegten Untersuchungen haben erneut gezeigt, daß Lösungsmittel und Katalysatoren einen starken Einfluß auf die Decarboxylierungsreaktion von Trichloracetaten ausüben. Von den hier untersuchten Lösungsmitteln haben sich besonders die zweifach substituierten Amide der Ameisen- und Essigsäure sowie der Tetramethylharnstoff bewährt.

Von der Anwesenheit eines Protonendonators hängt es zunächst ab, welche Folgeprodukte bei der Zersetzung des Trichloracetations entstehen. Es konnte gezeigt werden, daß in Gegenwart äquivalenter Mengen oder eines Überschusses der H-aciden Verbindung die Protonierungsreaktion (VI) zum Chloroform überwiegt. Fand dagegen das im ersten Reaktionsschritt gebildete Trichlorcarbanion zu seiner Neutralisation nicht genügend bewegliche Protonen in der Reaktionslösung vor, so wurde eine verstärkte Chloridbildung beobachtet, die durch den Zerfall dieses Carbanions zu erklären ist.

Letztlich entscheidet die Reaktionstemperatur über das Verhältnis der beiden konkurrierenden Reaktionen (VI) und (VII). In Gegenwart äquivalenter Mengen eines Protonendonators wurden innerhalb eines Temperaturbereiches von 20–50°C Kohlendioxid und Chloroform als die Hauptprodukte beobachtet; dies betrifft die durch die Lösungsmittel D M F , D M A und T M H katalysierte Decarboxylierung des Trichloracetations. Die gefundenen Chloridwerte lagen unterhalb von 0.02%. Mit steigenden Temperaturen nahm allmählich infolge der thermischen Zersetzung des Trichloracetates und seiner Folgeprodukte die Chloridbildung zu.

Diese Untersuchung hat gezeigt, daß die Trichloracetat-Methode ein zur Darstellung von Metallderivaten H-acider Verbindungen bequemes und allgemein anwendbares Verfahren darstellt. Voraussetzung hierfür ist, daß die Decarboxylierung des eingesetzten Metalltrichloracetates durch geeignete Basen hoher Dielektrizitätskonstanten katalysiert wird.

III. DARSTELLUNG VON ANORGANISCHEN KOORDINATIONS- KETTEN-POLYMEREN

1 Allgemeines

In den meisten hochmolekularen Verbindungen wird das Grundgerüst des Makromoleküls durch kovalente Bindungen ausgebildet. In der letzten Zeit²⁴⁾ wurden verschiedene anorganische Polymere aufgebaut, die Metallatome enthalten, welche durch koordinative Bindungen mit sich wiederholenden Einheiten organischer, polyfunktioneller Liganden verknüpft sind.

Derartige Polymere sind auf folgenden Wegen zu erhalten²⁵⁾:

METHODEN ZUR DARSTELLUNG VON ANORGANISCHEN KOORDINATIONSPOLYMEREN

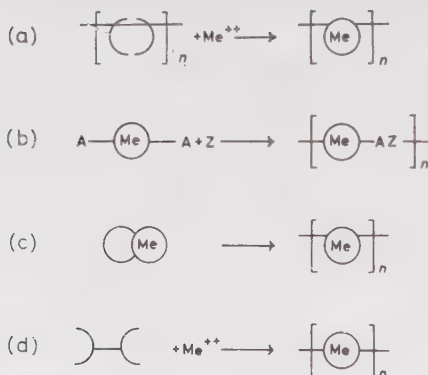
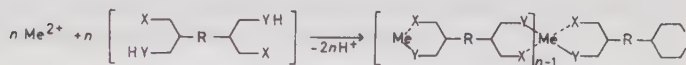


Abb.2

- (a) Aus Polymeren, die eingebaute funktionelle Gruppen enthalten und mit Metallionen Chelatkomplexe bilden^{26,27)}
- (b) Ihre Darstellung ist über Metallchelateverbindungen möglich, die freie funktionelle Gruppen besitzen; daran schließen sich konventionelle Methoden der Polymerisation oder Polykondensation an^{27,28)}.

- (c) Durch "Rearrangement-Addition-Polymerisation"²⁹⁾ monomerer makrocyclischer β -Dicarbonyl-Chelate²⁵⁾
- (d) Die koordinativ gebundenen Metallionen verursachen selbst die Bildung des Polymeren, um dann in die Hauptkette des Polymeren eingebaut zu werden ("polyco-ordination")^{25,27)}.

In dieser Arbeit wurden lineare Polymere des letzten Typus untersucht; um sie zu erhalten, muß eine Verbindung der Struktur (IX) vorliegen, die zwei bidentale Liganden als bifunktionelles System enthält³⁰⁾:



(IX)

(X)

X und Y sind Donatoratome; zwei von ihnen müssen ein Wasserstoffatom ausreichender Protonenbeweglichkeit gebunden enthalten. Bei der Reaktion mit einem divalenten Metallion, Me^{2+} , von der Koordinationszahl (4) wie (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} etc.) verliert jedes Molekül von (IX) zwei Protonen, und ein lineares Polymer (X) kann sich bilden. R muß so beschaffen sein, daß die Reaktion seiner beiden Chelatgruppen mit einem Metallion sterisch unmöglich ist. In dem betrachteten Komplex kann das Metallion eine planare oder tetraedrische Konfiguration einnehmen.

Lineare Koordinationspolymere divalenter Metallionen mit Bis-(β -Diketonen)^{24,31,32)} und ähnlichen polyfunktionellen Liganden^{25,26)} nach dem Schema (d) (Abb.2) können aus wässriger Lösung^{26,31,32)}, durch Schmelzpolymerisation^{24,31-35)}, durch Umsetzung der Metallacetylacetonate in nichtwässrigen Lösungsmitteln^{24,31-35)} sowie durch Grenzflächenpolymerisation^{31,35)} dargestellt werden.

2 Die Darstellung von Koordinationspolymeren nach der Trichloracetat-Methode

Zur Darstellung von Chelatpolymeren, an denen die chemischen Folgen des (n, γ) -Prozesses studiert werden sollen, sind die beiden folgenden Voraussetzungen entscheidend wichtig:

(a) Der Reinheitsgrad des Polymeren

Verunreinigungen durch Monomereinheiten würden dazu führen, daß einmal abgetrennte Rückstoßatome von neuem gebunden werden; dadurch sinkt die radiochemische Ausbeute.

Enthält die Verbindung zusätzliches Metall, das nicht mit dem organischen Liganden koordiniert ist, so würde dasselbe zusammen mit den Rückstoßatomen extrahiert werden; das bedeutet eine Herabsetzung des Anreicherungs-faktors durch Isotopenverdünnung.

(b) Die Höhe des Polymerisationsgrades

Es ist zu erwarten, daß mit zunehmender Kettenlänge der radiochemische Austausch geringer wird, und damit die Anreicherung der Rückstoßatome zunimmt.

Nach den bisher zur Anwendung gelangten präparativen Methoden konnten einerseits Fremdionen aus der eingesetzten Metallverbindung, andererseits durch Nebenreaktionen der Ausgangsverbindungen eingeschleppte Verunreinigungen - wie z.B. Oxide, wie sie vielfach bei der Schmelzpolymerisation beobachtet werden - nicht ausgeschlossen werden. Wegen der Unlöslichkeit der entstehenden Polymeren sind jedoch Verunreinigungen besonders der letzten Art nur unvollkommen wieder zu entfernen.

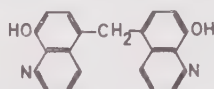
Polymere Calciumverbindungen nach einer der genannten Methoden darzustellen, bereitet Schwierigkeiten; sei es, daß es an der geeigneten Metall-Ausgangsverbindung fehlt, oder sich das polymere Metallderivat in wässrigen Lösungen nicht oder nur unvollständig bildet²⁶⁾. Wie unter anderen die Arbeiten von HOLST³²⁾ und KORSHAK³³⁾ gezeigt haben, ist die Darstellung von Koordinations-Ketten-Polymeren divalenter Metallionen mit wirklich hohem Molekulargewicht bisher kaum von Erfolg gewesen²⁵⁾.

Auf Grund dieser Beobachtungen hatte die Darstellung von anorganischen Koordinations-Ketten-Polymeren zum Studium des Szilard-Chalmers-Prozesses nach den bisherigen Verfahren kaum Aussicht auf Erfolg. Einige Versuche in dieser Richtung haben das bestätigt.

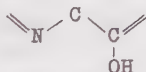
Dagegen ließen die Ergebnisse der im vorigen Kapitel beschriebenen Untersuchung der basenkatalysierten Decarboxylierung von Metalltrichloracetaten, sowie ihre Anwendung zur Darstellung von Metallkomplexen in nichtwässrigen Lösungsmitteln die Anwendung der Trichloracetat-Methode für die Synthese von Chelatpolymeren, selbst der Erdalkalimetalle, aussichtsreich erscheinen. Darüber hinaus war zu erhoffen, mit diesem neuen Verfahren Verbindungen mit hohem Molekulargewicht zu synthetisieren.

3 Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methan zur Darstellung anorganischer Koordinationspolymere

EBIHARA et al.³⁾ benutzte mit geringem Erfolg Calciumoxinate als Targets zur Anreicherung von ^{45}Ca und ^{47}Ca nach SZILARD und CHALMERS¹⁾. Auf Grund der genannten Untersuchungen wurden Koordinationspolymere des Calciums und anderer zweiwertiger Metalle aus einem Derivat des 8-Hydroxychinolins, dem Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methan dargestellt und untersucht.



Als eine tetradentale Verbindung mit den beiden komplexbildenden Gruppen



bildet es mit Metallderivaten in den meisten Fällen polymere Koordinationsverbindungen, wie sie für Zn, Mn, Co, Ni, Cu und Cd von KORSHAK³⁴⁾ untersucht und beschrieben wurden. Diese Verbindungsklasse erschien aussichtsreicher für das Studium von Szilard-Chalmers-Trennungen des Calciums als die leicht löslichen Oxinate; dabei ist von Vorteil, wenn lange Ketten mit Zwischen-

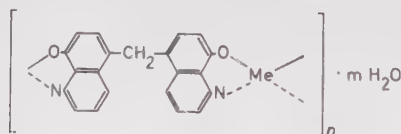
räumen vorliegen, aus denen die Rückstoßatome ohne nennenswerten radiochemischen Austausch heterogen extrahiert werden können.

3.1 Diskussion und Ergebnisse

Darstellung

Polymerchelate des Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methans wurden vom Beryllium-, Calcium-, Mangan-, Kobalt- und Uranyltrichloracetat dargestellt. Dabei wurde das Metallsalz in kleinen Portionen einer Lösung des bifunktionellen Liganden in D M F hinzugefügt und bei ca. 50°C zur Reaktion gebracht. Bei der Zersetzung der Trichloracetationen bildeten sich in Gegenwart dieses Komplexbildners CO_2 und CHCl_3 ; die Metallionen reagierten fast quantitativ zu einem Polymeren, das als unlöslicher Niederschlag ausfiel.

Die analytischen Daten für die so erhaltenen Koordinationspolymeren des Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methans sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die folgende Formel gibt die allgemeine Zusammensetzung dieser Polymeren wieder:



(XI)

Alle Komplexe waren schwierig zu analysieren, da ein konstantes Gewicht schwer zu erreichen war. Die bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Proben zeigten wenig befriedigende Ergebnisse; alle Substanzen - mit Ausnahme des Beryllium-Polymeren - erwiesen sich als hygroskopisch. Aus diesem Grunde wurden nur luftgetrocknete Proben für die quantitativen Bestimmungen verwendet. Qualitativ nachgewiesenes gebundenes Wasser wurde bei 100 bzw. 200°C quantitativ als Gewichtsverlust bestimmt. Die so erhaltenen Ergebnisse stimmen recht gut mit dem vorausgesagten Wassergehalt

dieser Verbindungen überein, wie er aus den Daten der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Metallbestimmung errechnet wurde. (Tabelle 5)

Koordinationspolymere des Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methans mit verschiedenen Metallen

Me- tall	Kohlenstoff		Wasserstoff		Stickstoff		Metall		Gew.- verl.	Wasser	$C_E:Me$	$N_E:Me$
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.				
Be	59,34 59,54	73,90	4,49 4,38	3,91	5,95 5,86	9,07	4,60 4,52	2,92	—	—	1,00:1,96	1,00:2,39
Ca	63,25 63,16	63,60	4,07 3,86	3,92	7,91 7,77	7,83	10,98 10,90	11,17	(4,89) 4,92	5,03	1,00:1,01	1,00:0,99
Mn	59,81 59,68	59,80	4,01 3,98	4,10	7,12 6,89	7,35	12,90 12,92	12,81	(8,35) 8,37	8,40	1,00:0,90	1,00:0,93
Co	60,64 60,10	59,50	4,49 4,37	4,07	6,86 6,97	7,30	12,55 13,70	13,45	(7,10) 8,15	8,21	1,00:0,80	1,00:0,87
U	41,93 42,56	43,10	3,05 2,80	2,58	5,35 5,92	5,31	35,60 35,75	35,90	(1,94) 2,56	2,72	1,00:0,81	1,00:0,78

Tabelle 5

C_E bzw. N_E stehen für den Kohlenstoff oder Stickstoff einer Monomereineinheit (SF: $C_{19}H_{14}O_2N_2$). Die Werte für den Gewichtsverlust bei $100^\circ C$ wurden in runden Klammern angegeben.

Gegenüber dem Calciumpolymeren mit einem Kohlenstoff/Metall-Verhältnis von 1:1 zeigen die Analysendaten der Mangan-, Kobalt- und Uranylverbindungen durchweg einen Metallunterschuss. Für Komplexe dieser Zusammensetzung kann der Polymerisationsgrad und damit das Molekulargewicht nach der Methode der Endgruppen abgeschätzt werden.

Eine Ausnahme macht der Beryllium-Komplex. Die gefundene Metallmenge übersteigt das ($C_E:Me$)- bzw. ($N_E:Me$)-Verhältnis eines (1:1)-Polymeren bei weitem. Dieser Überschuss kann nicht allein durch das Vorliegen von Metallendgruppen erklärt werden²⁶); wahrscheinlicher ist, daß als Verunreinigung der Berylliumverbindung Metalloxid hier eine Rolle spielt. Vorversuche, das

Beryllium-Polymere unter anderen Reaktionsbedingungen rein darzustellen, schienen Aussicht auf Erfolg zu haben.

Molekulargewichte und Polymerisationsgrad

Wegen der Unlöslichkeit der Chelatpolymeren sind Molekulargewichtsbestimmungen mit den üblichen kryoskopischen Methoden oder mit Hilfe von Viskositätsmessungen undurchführbar. Für Oligomere läßt sich durch Bestimmung der Endgruppen der Polymerisationsgrad (n) und damit das Molekulargewicht abschätzen.

Je nach der eingesetzten Metallverbindung bzw. den zur Verfügung stehenden Anionen (X) sind bei der Umsetzung zu Chelatpolymeren des Bis(8-Hydroxychinolyl)-Methans ($\cap - \cap$) drei Varianten für die Endgruppen des entstehenden Polymeren möglich:

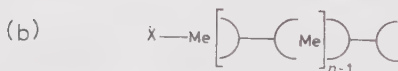
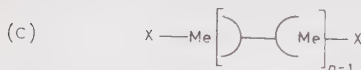


Abb. 3



Metalltrichloracetate als Ausgangsverbindungen bieten den Vorteil, daß sich ihre Anionen zersetzen und in Gegenwart H-acider Verbindungen ungeladene Bruchstücke bilden. Unter der Voraussetzung eines quantitativen Reaktionsablaufes stehen also keine anderen Anionen (X) als die des organischen Liganden zur Verfügung.

Für den Fall (a), daß beide Endgruppen Bis(8-Hydroxychinolyl)-Methan-Reste darstellen, kann das Molekulargewicht (M_p) des Polymeren durch die folgende Beziehung ausgedrückt werden:

$$M_p = (M_{Kb} - 2 + M_{Me}) \cdot n + M_{Kb} - 1 \quad (XII)$$

M_{Kb} -Mol.-Gew. des Komplexbildners; M_{Me} -Mol.-Gew. des Metalls.

Wird die gefundene Menge des Metalls im Derivat in % angegeben (Me %), dann gilt:

$$\frac{M_{Me} \% \cdot n \cdot 100}{M_{Kb} - 2 + M_{Me}) \cdot n + M_{Kb}} = \text{Me \%} ; \quad (XIII)$$

Daraus läßt sich der Polymerisationsgrad (n) sowie das Molekulargewicht des Polymeren (M_p) abschätzen.

Aus den analytischen Daten der Tabelle 5 wurden auf diese Weise aus dem ($C_E:Me$)- oder ($N_E:Me$)-Verhältnis für einige der dargestellten Verbindungen Polymerisationsgrade zwischen $n=4$ und $n=8$ ermittelt. Das Molekulargewicht der Polymeren von 2600 bis 3400 liegt also im Größenbereich der bisher dargestellten Verbindungen dieser Art.

Unter der Voraussetzung, daß die in Tabelle 6 angegebenen Molekulargewichte annähernd den wahren Polymerisationsgrad wiedergeben, müssen die Produkte untereinander aus Gliedern gleicher Kettenlänge bestehen (vgl. auch Tabelle 5). Wahrscheinlicher aber ist, daß die aus den Analysendaten ermittelten Molekulargewichte Mittelwerte darstellen; d.h. bei genügend großem (n) entspricht der wahren Zusammensetzung dieser Verbindungen eher ein Gemisch aus Gliedern unterschiedlicher Kettenlänge und Endgruppen.

MÖGLICHE
FORMEL DES POLYMEREN

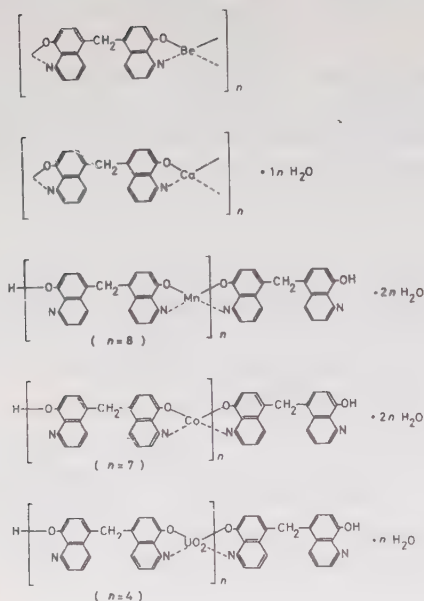


Abb. 4

3.2 Eigenschaften der Polymeren

Alle dargestellten Polymere des Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methans sind feine Pulver, die in Wasser und anderen polaren bzw. organischen unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind. Von den näher untersuchten Verbindungen erwies sich das Kobaltderivat gegenüber verdünnten Säuren bis zu einem pH-Wert von 2 völlig stabil, während bei niedrigerem pH-Wert langsame Zersetzung eintritt; die entsprechende Calciumverbindung ist bei pH=3 bereits instabil.

Koordinationspolymere des Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methans mit verschiedenen Metallen

Substanz	Farbe der Verbindung	Verhalten beim Erwärmen in einer Kapillare Farbänderung °C nach °C	Zersetzung °C	Mol. Gew.	n
Ligand	leicht gelbl.	244	250-256	302	-
Be - Komplex	gelb	265	braun >340	-	-
Ca - Komplex	blau-grün	270-280	schwarz >340	-	-
Mn - Komplex	hell-grün	keine Farbänderung	>340	3430	8
Co - Komplex	mossgrün	243	dunk.-braun >315	3067	7
UO ₂ - Komplex	rotbraun	237-245	hellbraun >340	2654	4

Tabelle 6

Auffallend ist in jeder Hinsicht die Farbigkeit des Calcium-Polymeren. Während der Polymerisation ändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches von hellgelb über stark fluoreszierende Farbtöne nach hell- bis dunkelgrün. Nach dreistündigem Tempern bei 80°C entsteht schließlich die tief blaugrün gefärbte Verbindung.

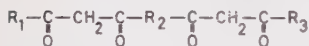
Da die Farbe dieser Verbindung metallunspezifisch ist, wäre zu untersuchen, ob der zunehmende Konjugationseffekt ebenfalls von einer Zunahme des Molekulargewichtes begleitet ist; dann könnte aus dieser Beobachtung eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes dieses Polymeren erarbeitet werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß es gelingt, Glieder einer polymerhomologen Reihe zu synthetisieren.

Die Zersetzungstemperaturen des Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methans und seiner fünf dargestellten Metallkomplexe wurden vergleichsweise zusammen mit den ermittelten Molekulargewichten in Tabelle 6 zusammengestellt.

4 Vorversuche zur Darstellung von Koordinationspolymeren mit 1,1,3,3-Tetrabenzoylpropan

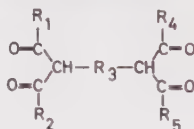
Außer den Koordinationspolymeren des Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methans wurden Bis-(β -Diketone) zur Darstellung von Chelatpolymeren mit der Trichloracetat-Methode untersucht.

Die beiden Bis-(β -Diketonen)



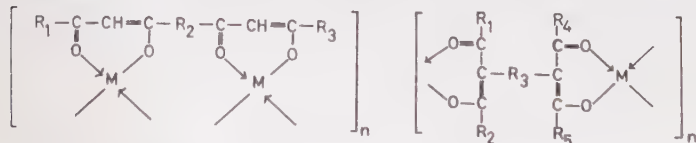
XIV

und



XV

kommen für die Bildung folgender Koordinationspolymeren in Frage:



Aus den Arbeiten von COMYNS ³⁶⁾ ist bekannt, daß Metallverbindungen des Dibenzoylmethans gegenüber ionisierender Strahlung sehr stabil sind. J.OH und C. BAILLAR ³¹⁾ stellten fest, daß die sich vom Bis-(Dibenzoylmethan) ableitenden Polymere auch thermisch stabiler sind als z.B. die der entsprechenden Bis-(Acetylaceton)-Derivate. Es lag daher nahe, ein solches Bis-(β -Diketon) und mit ihm anorganische Chelatpolymere darzustellen.

In einer Reihe von Vorversuchen wurden Beryllium-, Calcium-, Mangan-, Kobalt- und Uranyltrichloracetat in eine Lösung des 1,1,3,3-Tetrabenzoylpropans in D M F eingetragen und bei 50°C zur Reaktion gebracht. Diese setzt unmittelbar nach der Zugabe des Metalltrichloracetates ein, was man an der CO₂-Entwicklung erkennen kann. Die Chelatpolymeren dieser Metalle fielen nach kurzer Zeit als unlösliche Verbindungen aus. Beim Einhalten der Reaktionsbedingungen verlief der qualitative Nachweis auf Chlorid in der Reaktionslösung jedesmal negativ.

Die chemischen Folgen der (n, γ)-Reaktion wurden bisher an diesen Polymeren noch nicht untersucht.

IV. SZILARD-CHALMERS-TRENNUNGEN AN CALCIUM UND KOBALT-POLYMEREN

1 Allgemeines

1.1 Der Szilard-Chalmers-Effekt

Die in Teil III dieser Arbeit beschriebenen anorganischen Koordinations-Ketten-Polymeren schienen als Targets für Szilard-Chalmers-Trennungen geeignet. Beim Einfang eines Neutrons durch einen Atomkern entsteht ein energiereicher Zwischenkern. Dieser geht unter Aussendung von Gammastrahlung in den um ein Neutron reicherem Isotopen Kern über. Dabei erhält dieser Kern einen mechanischen Rückstoß, der meist ausreicht, um die Bindungen mit dem Rest des Moleküls zu sprengen.

Als erste haben SZILARD und CHALMERS¹⁾ am Beispiel des Äthyljodids die chemischen Folgen dieser Kernumwandlung demonstriert. Sie bestrahlten Äthyljodid mit thermischen Neutronen und konnten Radiojod, das nach der Reaktion $^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}$ entsteht, aus der organischen in die wässrige Phase extrahieren. Dieser Effekt kann nur mit dem Bruch der Kohlenstoff-Jod-Bindung erklärt werden; damit ergibt sich die Möglichkeit, die in einer anderen chemischen Bindungsform vorliegenden Rückstoßatome abzutrennen und trägerfrei anzureichern.

Heute werden unter der Bezeichnung "Szilard-Chalmers-Effekt" die chemischen Folgen des (n,γ) -Kernprozesses verstanden. Diese Methode ist bisher vielseitig zur Herstellung von Radionukliden hoher spezifischer Aktivitäten ausgenutzt worden. Drei wesentliche Voraussetzungen entscheiden über den Erfolg ihrer Anwendung:

- (a) Das Targetmaterial muß unter den Bedingungen der Bestrahlung stabil sein.

Bei langen Bestrahlungszeiten kann die Verbindung z.B. durch die Begleitstrahlung im Reaktor in Form schneller Neutronen oder harter Gammastrahlung strahlenchemische Veränderungen erfahren; man beobachtet dabei ähnliche Bruchstücke wie beim Szilard-Chalmers-Effekt. Zur Anreicherung trägerfreien Materials hingegen ist die Methode dann u.U. unbrauchbar.

- (b) Die gewünschte Aktivität muß entweder während der Kernumwandlung selbst von dem Targetmaterial abtrennbar sein, oder sie muß nach der (n,γ) -Reaktion in einer chemischen Form vorliegen, die eine leichte Abtrennung möglich macht.

Das erfordert, daß die Rückstoßenergie größer als die Bindungsenergie ist. Für (n,γ) -Reaktionen ist dies fast immer der Fall. Nur für sehr schwere Atome, kann die zum Bruch der Bindung zur Verfügung stehende Rückstoßenergie manchmal in der Größenordnung der Bindungsenergie liegen. Ist die Mutterverbindung von hohem Molekulargewicht und in ihr das radioaktive Atom durch eine kovalente Einfachbindung verknüpft, so wird der durch Rückstoß ausgelöste Bruch dieser Bindung relativ häufig stattfinden. (Lit.37)

- (c) Nach der Kernreaktion dürfen zwischen den Isotopen des Elementes keine oder zumindest keine raschen Austauschreaktionen stattfinden.

Hat der Bruch der Bindung erst einmal stattgefunden, so hängt die Anreicherung der entstandenen Radioisotope entscheidend von dieser Bedingung ab.

Bei der Bestrahlung reiner Flüssigkeiten oder Feststoffe wird ein beträchtlicher Teil der Gesamtaktivität in der Ausgangsverbindung vorgefunden. Diese Aktivität ist vermutlich durch sekundäre Prozesse des Wiedereintritts zu erklären³⁸⁾ und wird gewöhnlich als Retention bezeichnet. Für das Beispiel des Äthyljodids spricht man von der "Retention des Jods als Äthyljodid" oder von der "organischen Retention des Jods in dem bestrahlten Äthyljodid" und meint mit letzterem die Summe aller organischen Spezies, die Jod enthalten.

1.2 Physikalische Grundlagen des Szilard-Chalmers-Prozesses

Der um die Kernbindungsenergie eines Nukleons (6-8 MeV) energiereichere Zwischenkern - wie er beim Neutroneneinfang eines Atomkerns entsteht - gibt seine Überschussenergie vorwiegend als Gammastrahlung ab. Der Übergang dieses Zwischenkerns in seinen Grundzustand erfolgt in der Regel jedoch nicht durch Emission eines einzigen Gammaquants, sondern in Form mehrerer

γ -Kaskaden; sie können aus den gemessenen γ -Spektren abgeleitet werden³⁹⁾. Die Gammastrahlung, die vom Kern unmittelbar nach Absorption eines thermischen Neutrons abgegeben wird, bezeichnet man als "Neutronen-Einfangs-Gammastrahlung". Sie ist von der "Zerfalls-Gammastrahlung" zu unterscheiden. Letztere tritt dann auf, wenn der entstandene isotope Kern selber instabil ist und durch Betaemission über angeregte Zustände in einen stabilen Kern zerfällt.

Unter der Annahme, daß nur ein Gammaquant der Energie $E_\gamma = h\nu$ mit dem Impuls

$$p = E_\gamma/c \quad (\text{XVIII})$$

emittiert wird, erhält der das Gammaquant aussendende Kern einen gleichgroßen Impuls in entgegengesetzter Richtung: $p = M \cdot v$. Seine kinetische Energie E_R (Rückstoßenergie) errechnet sich zu:

$$E_R = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2M} \cdot p^2 = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (\text{XIX})$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit, M die Massenzahl und v die Geschwindigkeit ist. Nach dem Einsetzen der Konstanten ergibt sich:

$$E_R = \frac{536}{M} E_\gamma^2 \quad (\text{XX})$$

Aus dieser Gleichung erhält man die Rückstoßenergie E_R in eV durch Einsetzen der Gammaenergie in MeV.

1.21 Das Verhalten energiereicher Atome in kondensierten Systemen

In den vorhergehenden Abschnitten wurde der Szilard-Chalmers-Prozess am Beispiel des Äthyljodids erläutert; außerdem wurde die Erzeugung von Rückstoßatomen besprochen. An dieser Stelle soll auf die chemischen Effekte bei (n, γ) -Reaktionen in kondensierten Systemen eingegangen werden. Außer den chemischen Reaktionen, die bei der Thermalisierung (Abkühlung) der "heißen" Atome ablaufen (hot atom reactions), können thermische Reaktionen auf=

treten; von ihnen haben die thermische Ausheilung, Reaktionen labiler Produkte sowie der Isotopenaustausch Bedeutung. Die Einzelsvorgänge sind außerordentlich kompliziert und von der Energie der Rückstoßatome abhängig.

Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die verschiedenen Theorien gegeben werden, die vorgeschlagen wurden, um die Prozesse des Wiedereintritts zu erklären^{38,40)}.

(A) Billardball-Modell

Die Vorstellung eines elastischen Stoß- oder Billardball-Modells wurde von LIBBY⁴¹⁾ entwickelt und später von MILLER et al.⁴²⁾ erweitert. Danach wird angenommen, daß ein Rückstoßatom seine Energie hauptsächlich durch Billardball-Zusammenstöße mit den Atomen der umgebenden Moleküle verliert. Retention wird also entstehen, falls sich ein Rückstoßatom an die Stelle eines weggestoßenen Atoms gleicher Art setzt, das normalerweise nicht aktiviert wurde. Wird während der Kollision genügend Energie auf ein Atom übertragen, so kann das Molekül, welches das gestoßene Atom enthält, auch in freie Radikale dissoziieren. Prozesse dieser Art werden "hot reactions" genannt und gelten nach LIBBY für Rückstoßatome mit kinetischen Energien von ca. 100 eV. Besitzt nun das Rückstoßatom nach der Kollision weniger kinetische Energie, als zum Entkommen aus dem "Reaktionskäfig" erforderlich ist, so wird es in demselben eingefangen werden und kann schließlich mit einem Radikal reagieren. Dadurch aber wird das radioaktive Atom ebenfalls in eine nicht abtrennbare Form überführt.

Dieses Modell ist nicht in der Lage, die relativ hohe Ausbeute von radioaktiven Produkten zu erklären, die aus Wasserstoff-Substitutionsreaktionen oder aus dem Bruch von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen resultieren. Dies veranlaßte LIBBY für niedrigere Energiebereiche (bis ca. 10 eV) sein Modell des elastischen Stoßes zu modifizieren; er machte für die Entstehung solcher Produkte unelastische Stöße verantwortlich. Synthetische Prozesse dieser Art werden "epithermal reactions" genannt.

(B) Random-Fragmentation-Modell

Nach WILLARD⁴³⁾ ist ein Modell, das von elastischen Stößen ausgeht, für Moleküle in einer festen Phase nicht gültig. Hierfür bietet das random-fragmentation-Modell⁴³⁾ eine einsichtige Erklärung: Die Rückstoßatome verlieren ihre Energie durch u n e l a s t i s c h e Zusammenstöße mit den umgebenden Molekülen; dabei kommt es ganz wahllos zum Bruch von Bindungen. Schließlich haben sie die Möglichkeit, mit Radikalen ihrer Umgebung zu reagieren.

(C) Hot-Spot-Modell

HARBOTTLE et al.^{38,44)} haben die Vorstellung einer heißen Zone entwickelt, indem sie von der SEITZ'schen Theorie⁴⁵⁾ der thermischen Störbereiche (s.Kap.3.3) ausgingen. Nach diesem Modell bewirkt die Energie des Rückstoßatoms eine Verlagerung (displacement) von Atomen sowie eine Aufheizung einer kleinen Zone im Kristallgitter (displacement spike) für die Dauer von etwa 10^{-11} sec. In dieser heißen Zone können chemische Reaktionen - wenn auch zum Teil nur unvollständig - ausgelöst werden. Durch nachfolgendes Erwärmen (annealing) aktivierter Kristalle haben diese Reaktionen die Möglichkeit weiter zu reagieren (thermal-annealing-reactions).

Das hot-spot-Modell unterscheidet sich von dem random-fragmentation-Modell dahingehend, daß letzteres auf der Rekombination freier Radikale basiert; nach dem hot-spot-Modell indes spielen chemische Reaktionen mit Spezies der Ausgangsverbindung eine wesentliche Rolle. Nach HARBOTTLE ist die Konzentration freier Radikale in der heißen Zone relativ gering.

In vielen Verbindungen sind die Auswirkungen von Reaktionen heißer Atome beobachtet und studiert worden. Chemische Methoden haben den Nachteil, daß der Lösevorgang mit der Zerstörung der sog. "Störbereiche" im Kristallgitter verbunden ist; damit sind die experimentellen Ergebnisse schwer zu deuten. Eine Aussage über die ursprünglich nach der (n,γ) -Reaktion vorliegende Verteilung radioaktiver Atome zwischen den verschiedenen Spezies in den Kristallen ist daher nur in besonderen Fällen möglich.

Will man trotzdem chemische Methoden zum Studium von Veränderungen in neutronenbestrahlten Targets heranziehen, so müssen es Verfahren sein, die möglichst alle gebildeten Produkte erfassen können; die Chromatographie, die Gaschromatographie, der Ionenaustausch sowie die Ionophorese haben sich hierfür bewährt. Dagegen sind in der Regel Fällungen, Extraktionen und Destillationen für diese Art von Untersuchungen ungeeignet⁴⁰⁾.

In der vorliegenden Arbeit war die Abtrennung trägerfreier Aktivitäten aus unlöslichen Feststoffen Hauptziel der Untersuchungen. Aus diesem Grunde konnten die erwähnten Nachteile chemischer Methoden in Kauf genommen werden. Der Anteil der Retention durch Isotopenaustausch während der chemischen Abtrennung der Aktivitäten ist im wesentlichen von der Beschaffenheit des Targets abhängig; für lösliche Verbindungen spielt vor allem der Austausch durch Dissoziation der bestrahlten Verbindung eine Rolle; Substanzen mit mehreren kovalenten Bindungen zum Targetatom sind daher für Szilard-Chalmers-Trennungen am aussichtsreichsten. Für Feststoffe werden im allgemeinen Austauschreaktionen langsamer, je komplexer in ihnen das Targetatom gebunden ist; falls die Rückstoßenergie groß genug ist, wirkt die Entfernung des radioaktiven Tochteratoms aus der Umgebung seiner Entstehung dem Austausch entgegen.

Ein chemisches Abtrennverfahren muß außerdem die Voraussetzung erfüllen, daß der im Moment der Abtrennung entstehende Anteil der Retention durch Isotopenaustausch möglichst gering bleibt; z.B. haben für eine Vielzahl untersuchter Targets die zu hohen Austauschgeschwindigkeiten die Anreicherung von Radiocalcium nach SZILARD und CHALMERS so erschwert. Diese Überlegungen haben zur Untersuchung der chemischen Folgen des (n,γ) -Prozesses an den

unlöslichen Koordinationspolymeren des Calciums und Kobalts geführt.

1.22 Die Berechnung der maximalen Rückstoßenergien der

^{45}Ca -, ^{47}Ca - und ^{60}Co -Atome

Für ^{45}Ca , ^{47}Ca und ^{60}Co mit γ -Energien von 7.4, 7.3 bzw. 7.5 MeV³⁹⁾ berechnen sich die m a x i m a l e n Rückstoßenergien nach Gl. (XI) zu: 655, 602 bzw. 501 eV. Die effektiven Rückstoßenergien sind wesentlich geringer, weil der Übergang vom angeregten Zustand des Zwischenkerns in seinen Grundzustand durch Abgabe mehrerer Gammaquanten erfolgt und daher mit einer teilweisen Impulsvernichtung zu rechnen ist. Aus den Gammapektren der erwähnten Nuklide kann man entnehmen, daß für das ^{45}Ca Gammaquanten der Energie von 5.5 und 5.2 MeV und für das ^{60}Co von 5.7 MeV die größten Intensitäten haben; demzufolge errechnen sich die m i t t l e r e n Rückstoßenergien für diese am häufigsten ausgesandten Photonen für das ^{45}Ca zu 361 und für das ^{60}Co zu 242 eV. Diese Energien aber übertreffen bei weitem normale chemische Bindungsenergien, die zwischen 2 und 5 eV liegen.

1.23 Nuklide, die bei der (n_{th}, γ)-Reaktion mit Calcium

und Kobalt entstehen.

In Tabelle 7 sind die Nuklide zusammengestellt, die bei der Bestrahlung von Calcium und Kobalt mit thermischen Neutronen entstehen.

Die Selbstabsorption des energiearmen β -Strahlers ^{45}Ca erschwert seine Bestimmung; schon bei Schichtdicken von 3 mg/cm² macht sie sich erheblich bemerkbar⁴⁶⁾. Daher wurden alle Aktivitätsmessungen von ^{45}Ca , sofern es sich nicht um trägerfreie Präparate handelte, auf Selbstabsorption korrigiert (vgl. exper. Teil).

Nuklide, die bei der (n_{th}, γ)-Reaktion mit Calcium und Kobalt entstehen^{47, 48, 49)}

Nuklid	Zerfallsart	Halbwertszeit	Strahlungsenergie (MeV)	β	γ	Häufigkeit
Ca^{45}	β^- 100%	165 d	β_0 0.256 (100%)		kein γ	
Ca^{47}	β^- 100%	4.5 d	β_0 1.98 (15.8%)		1.31 (100*)	
	γ 84%		β^- 0.67 (82.4%)			
			1.49 (1.8%)			
Co^{60m}	I 99.7%	10.5 m	β^- 1.54 (0.28%)		0.059	
	β^- 0.28%					
	γ 100%					
Co^{60}	β^- 100%	5.27a	β^- 0.31 (100%)		1.17 (100*)	
	γ 100%		1.48 (0.1%)		1.33 (100*)	

Die γ -Quanten sind nach ihrer Intensität geordnet, die relativ zu der stets mit (100*) bezeichneten häufigsten Linie (nicht auf Zerfälle bezogen) angegeben ist. β_0^- bedeutet, daß dieser Übergang zum Grundzustand des Tochternuklids führt. I steht für Isomeren-Übergang.

1.3 Aussichtsreiche Targets zur Anreicherung von Radiocalcium

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß Szilard-Chalmers-Trennungen an den meist stark ionisierten Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle wegen des raschen Isotopenaustausches schwierig und bisher kaum von großem Erfolg gewesen sind⁵⁰⁾.

Die günstigste Kernreaktion zur Herstellung von trägerfreiem ^{45}Ca ist der Prozeß $^{45}\text{Sc}(n,p) ^{45}\text{Ca}$. Jedoch machten bisher die sehr aufwendige Abtrennung sowie das kostspielige Targetmaterial ^{45}Ca zu einem sehr teuren Radioisotop⁵¹⁾.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, sowohl ^{45}Ca wie ^{47}Ca unter Ausnutzung des Szilard-Chalmers-Effektes anzureichern. Durch (n,γ) -Reaktion mit angereichertem ^{44}Ca konnte ^{45}Ca nur mit niedrigen spezifischen Aktivitäten erhalten werden⁵⁰⁾. In ähnlicher Weise benutzte A. WEISS⁵²⁾ mit nur geringem Erfolg Calcium-Phthalocyanine für die Kernumwandlung $^{46}\text{Ca}(n,\gamma) ^{47}\text{Ca}$. Versuche, ^{47}Ca aus Calcium-2-Theonyltrifluoracetone oder aus dem Calcium-Äthylendiamintetraessigsäure-Komplex trägerfrei zu erhalten, verliefen ergebnislos^{52,50)}. H. EBIHARA und K. YOSHIHARA³⁾ fanden dagegen eine Anreicherung von ^{47}Ca bei der Untersuchung des (n,γ) -Prozesses an Calcium-8-Hydroxychinolat und gaben Anreicherungs-faktoren von etwa 40 an.

In der vorliegenden Arbeit wurden unlösliche Targetverbindungen dargestellt und insbesondere zur Gewinnung von Radiocalcium hoher spezifischer Aktivität untersucht. Vorversuche haben gezeigt, daß für anorganische Koordinations-Ketten-Polymere die über den Erfolg einer Szilard-Chalmers-Trennung entscheidenden Bedingungen (Kap. 1.1) weit besser erfüllt sind, als für die bisher untersuchten Calciumkomplexe; als Targets für (n,γ) -Reaktionen ist diese Verbindungsklasse bisher nicht studiert worden. Die hier beschriebenen Experimente wurden ausschließlich an Calcium- und Kobaltpolymeren des Bis(8-Hydroxychinolyl)-Methans durchgeführt.

Um den Isotopenaustausch während der Abtrennung der Rückstoßatome so gering wie möglich zu halten, wurde eine schnelle Abtrennmethode entwickelt, die auf der heterogenen Extraktion des unlöslichen Targets mit wässrigen Lösungen unterschiedlichen pH-Wertes beruhte.

2 Versuchsbeschreibung und Ergebnisse

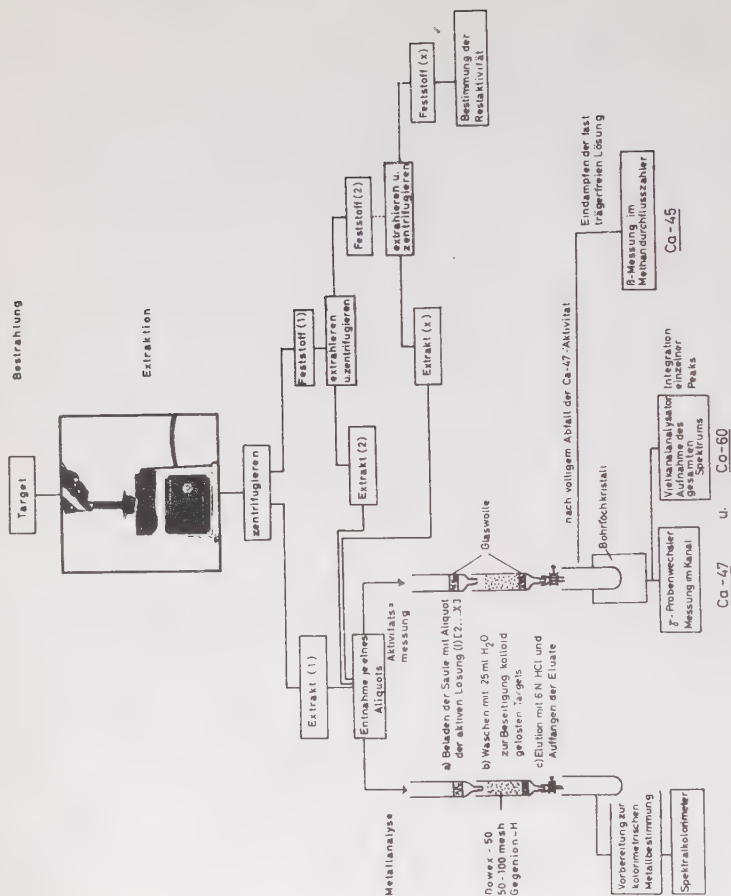
2.1 Die Methode der heterogenen Extraktion

Wegen der Unlöslichkeit der Koordinationspolymeren des Kobalts und Calciums und wegen der Erfordernis einer schnellen Abtrennmethode der Rückstoßatome von der Targetverbindung wurde die heterogene Extraktion bei allen hier beschriebenen Anreicherungen bevorzugt.

Bei dieser Trennmethode werden die neutronenbestrahlten Verbindungen mit einer Lösung geschüttelt, die zwar die Rückstoßatome, nicht aber die Targetverbindung auflöst. Auf diese Weise ist ein schnelles und bequemes Abtrennverfahren entwickelt worden. Es hat vor allem in der Rückstoßchemie für (n,p)- und (n, α)-Reaktionen wegen der größeren Rückstoßreichweiten vielfache Anwendungen gefunden⁵³⁾. Für (n, γ)-Reaktionen wurden gewöhnlich wegen zu kurzer Rückstoßreichweiten keine hohen Ausbeuten erzielt⁵⁴⁾. Umso mehr verwunderten die Ergebnisse von N.IKEDA, R.YOSHIHARA et al.⁵⁵⁾, die die chemischen Folgen der (n, γ)-Reaktion von Hexammin-Kobalt-III-nitrat untersucht und erstaunlich hohe Ausbeuten (65%) von ^{60m}Co und ^{60}Co mit guten Anreicherungsfaktoren erhalten haben.

Es bestand daher gewisse Aussicht, aus den neutronenbestrahlten Polymeren die Rückstoßatome ebenfalls mit guten Ausbeuten und hohen Faktoren anzureichern. Für schnelle radiochemische Trennungen aber ist die Form des Targets auf die radiochemische Ausbeute und die Abtrenngeschwindigkeit von großem Einfluß. Deshalb wurde bei diesen Untersuchungen mit fein pulverisierten Polymeren gearbeitet.

Schema zur heterogenen Extraktion der Polymeren



Die Wirksamkeit einer schnellen Extraktion konnte durch Verwendung eines Vibrationsmischers wesentlich erhöht werden. Eine Schütteldauer von 60 sec reichte aus, um den größten Teil der Aktivität im ersten Extrakt zu konzentrieren. Bei gleichbleibender Schüttelfrequenz konnte eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erreicht werden.

Mit dem feinpulverigen Targetmaterial ist allerdings der Nachteil verbunden, daß eine 100-prozentige Trennung der flüssigen und festen Phase durch anschließendes Zentrifugieren nicht in allen Fällen zu erreichen war. Hierdurch wiederum wird die wirklich extrahierte Aktivität der freien Metallionen durch den Anteil des kolloidal in Lösung gegangenen Komplexes (der aktivierte Metallatome gebunden enthält) verfälscht. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, wurde jeder Extrakt v o r der Aktivitätsmessung und Metallbestimmung über einen Kationenaustauscher aufgetrennt, wie es aus dem Schema der Abb.5 zu ersehen ist. Während die so in freier Form vorliegenden Metallionen am Austauscher fixiert wurden, konnten Spuren des kolloidal in Lösung gegangenen Polymeren vom Austauscher durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Vorversuche haben ergeben, daß sowohl Radiokobalt als auch Radiocalcium mit 6n Säure quantitativ wieder vom Austauscher eluierbar waren. In d i e s e n Eluaten wurde dann die Ausbeute der durch Extraktion der Polymeren mit verschiedenen Extraktionsmitteln tatsächlich abgetrennten Aktivität ermittelt. Aus den gleichen Eluaten wurde mit Hilfe kolorimetrischer Methoden das Metall bestimmt und der Anreicherungsfaktor errechnet.

2.2 Optimale Versuchsbedingungen

2.21 Vorversuche mit Verbindungen verschiedener Darstellungsverfahren

Mit einer Ausnahme, die hier beschrieben werden soll, wurden die in dieser Arbeit besprochenen Chelatpolymere ausschließlich nach der Trichloracetat-Methode dargestellt. Daß die Synthese dieser Verbindungen nach bekannten Methoden nicht zu Targets mit ausreichendem Reinheitsgrad führt, konnte experimentell nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck wurden Koordinationspolymere des Bis(8-Hydroxychinolyl)-Methans durch Schmelzpolymerisation sowie durch Umsetzung der Metallacetylacetonate in DMF nach KORSHAK³⁴⁾ gewonnen. Durch Behandeln in siedendem Nitrobenzol³⁴⁾ oder D M F wurden die Polymeren von überschüssigem Liganden befreit.

Wie für die nach der Trichloracetat-Methode dargestellten Komplexe beschrieben, sind ebenso für diese Substanzen Löslichkeitsversuche durchgeführt und deren Extraktionsverhalten nach der Bestrahlung mit Neutronen studiert worden. Das führte zu den folgenden Ergebnissen: Für die mit Nitrobenzol gereinigten Proben zeigten die Extraktionskurven, daß mit zunehmenden Extraktionszeiten das Metall allmählich aus dem Komplex ausgelaugt wurde. Die Kobaltverbindung hatte sich teilweise schon während der Behandlung mit Nitrobenzol zersetzt, worauf die Verfärbung von moosgrün nach braun (Tabelle 6) bereits hindeutete. Aber auch der mit D M F gereinigte Komplex enthielt selbst nach seiner Vorbehandlung mit sauren, wässrigen Lösungen noch erhebliche Mengen mit dem organischen Liganden nicht koordinierten Metalls; in keinem Fall konnte daher eine Anreicherung von Radiokobalt erzielt werden. Damit schieden diese Verbindungen für weitere Untersuchungen aus.

2.22 Löslichkeit des Co- und Ca-Bis(8-Hydroxychinolyl)- Methan-Polymeren in HNO_3

Die Löslichkeit der Kobalt- und Calciumpolymeren wurde vor der Neutronenaktivierung des Targets untersucht. Dazu wurden jeweils 30.0 mg des Calcium- oder Kobalt-Komplexes mit 5 ml HNO_3 verschiedener Konzentrationen 1 min lang geschüttelt. Die Extraktion sowie die Vorbereitung der Extrakte zur kolorimetrischen Metallbestimmung erfolgte nach demselben Schema der Abb.5, wie es später für die aktiven Proben Anwendung fand.

Tab.8: Löslichkeit des
Co-Chelatpolymeren in
 $\text{HNO}_3(20^\circ\text{C})^{\text{a)}$

HNO_3 pH	Kobalt im Extrakt $\mu\text{g}^{\text{b)}$	Gew.-%
1.25	47.3	1.15
2.00	31.4	0.765
3.08	29.7	0.722
4.30	17.3	0.421
5.86	9.4	0.229

Tab.9: Löslichkeit des
Ca-Chelatpolymeren in
 $\text{HNO}_3(20^\circ\text{C})^{\text{a)}$

HNO_3 pH	Calcium im Extrakt $\mu\text{g}^{\text{b)}$	Gew.-%
3.08	38.4	1.77
4.30	8.7	0.265
5.30	3.9	0.119
5.86	5.2	0.158
7.06	10.3	0.314

- a) Die Polymeren wurden - im Gegensatz zu späteren Untersuchungen - keiner Vorbehandlung unterzogen.
- b) Für jeden der angegebenen pH-Werte wurden unabhängig voneinander 2 Extraktionen durchgeführt; jeder quantitativen Metallbestimmung liegt eine Doppelbestimmung zu Grunde. Die Mittelwerte der Messungen sind in diese Tabellen aufgenommen.

Die Löslichkeit des Kobalt-Komplexes ist bei pH-6 am geringsten und nimmt bei pH-Werten <2 stark zu, sodaß der günstigste pH-Bereich für Extraktionen zwischen 2 und 6 liegen dürfte.

Im Falle der Calciumverbindung ist die Löslichkeit bei pH-6 am geringsten; sie steigt geringfügig mit höherem pH-Wert an; unterhalb von pH-3 wird der Komplex zunehmend instabil. Es muß daher erwartet werden, daß der günstigste pH-Bereich für die Anreicherung von Radiocalcium zwischen 4 und 6 liegt.

2.23 Die Abhängigkeit der radiochemischen Ausbeute für ^{60}Co von der Schütteldauer und dem Extraktionsmittel bei wiederholter Extraktion.

In Tab.10 wurden die Ergebnisse einer Voruntersuchung zusammengefaßt, die die Abhängigkeit der radiochemischen Ausbeute von der Schütteldauer sowie der Anzahl wiederholter Extraktionen verfolgt. Insgesamt wurden vier Proben jeweils 1, 2, 3 bzw. 6 min mit 5 ml 10^{-2}n HNO_3 extrahiert. Um Aufschlüsse über die Eignung dieser Polymeren für Szilard-Chalmers-Trennungen zu gewinnen und den Extraktionsmechanismus zu studieren, wurde jede Probe unter den gleichen Bedingungen der ersten Extraktion noch drei weitere Male mit je 5 ml HNO_3 geschüttelt, zentrifugiert und vom Extrakt befreit. In dem Extrakt wurde die abgetrennte Kobalt-Aktivität gemessen sowie die Menge des in Lösung gegangenen Metalls kolorimetrisch bestimmt.

Für das Studium des Szilard-Chalmers-Effektes stellen der Anreicherungsfaktor (AF) und die radiochemische Ausbeute (Y) zwei wichtige Meßgrößen dar. Der Anreicherungsfaktor ist definiert als das Verhältnis spezifischer Aktivitäten der abgetrennten Probe und der bestrahlten Ausgangsverbindung. In der Beziehung:

$$\text{AF} = \frac{a}{a_t} = \frac{M}{m} \cdot \frac{Y}{100} \quad (\text{XXI})$$

bedeuten (a) die spezifische Aktivität und (m) die Menge des Elementes in der abgetrennten flüssigen Phase, (a_t) die spezifische

Aktivität und (M) die Menge des Elementes im Target vor der Extraktion. Die radiochemische Ausbeute Y bezeichnet das Verhältnis von abtrennbarer zur Gesamtaktivität und wird in Prozent angegeben.

Kurven für wiederholte Extraktionen (Abb.6+7) wurden erhalten, indem die ermittelten Ausbeuten gegen die Extraktionsnummer aufgetragen wurden.

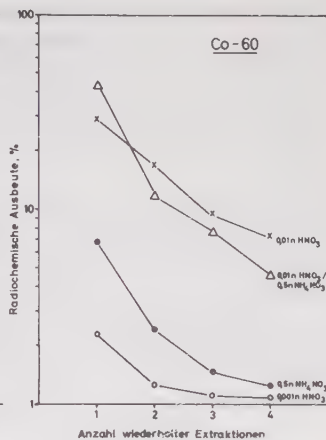
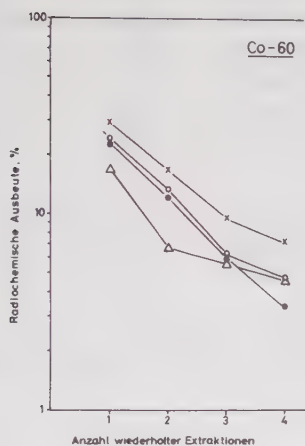


Abb.6: Beziehung zwischen der radiochemischen Ausbeute und der Schütteldauer bei wiederholter Extraktion mit 0.01 n HNO_3

- x - Schütteldauer = 1 min
- o - " = 2 min
- • - " = 3 min
- Δ - " = 6 min

Abb.7: Abhängigkeit der Radiochem. Ausbeute vom Extraktionsmittel b. wiederh. Extrakt. u. gleichbleibender Schütteldauer von 1 min

Tabelle 10

Radiochemische Ausbeuten und Anreicherungsfaktoren von ^{60}Co bei wiederholter heterogener Extraktion mit 0.01n HNO_3 .

Schüttel= dauer	Anzahl wiederh. Extraktionen	K o b im Target	a l t im Extrakt	Ausbeute %	Anr.- Faktor
min		mg	µg		
1	1.		35.4	29.0	39.8
1	2.	4.85	59.5	26.4	21.5
1	3.		19.3	9.4	23.6
1	4.		17.2	7.2	20.3
2	1.		37.5	24.0	31.7
2	2.	4.95	31.3	13.2	20.9
2	3.		17.5	6.1	17.2
2	4.		11.3	4.7	20.7
3	1.		42.0	22.7	25.9
3	2.	4.80	27.5	12.4	21.6
3	3.		21.3	5.9	13.2
3	4.		10.0	3.4	16.2
6	1.		33.8	16.9	23.2
6	2.	4.62	18.0	6.7	17.2
6	3.		13.8	5.6	18.7
6	4		11.1	4.5	19.0

Tabelle 11

Radiochemische Ausbeuten und Anreicherungsfaktoren von ^{60}Co bei wiederholter heterogener Extraktion und gleichbleibender Schüttel=
dauer von 1 min.

Extraktions= mittel	pH	Anzahl wiederh. Extrakt.	K o b im Target	a l t im Extrakt	Ausbeute %	Anr.- Faktor
			mg	µg		
0.5n NH_4NO_3		1.		47.5	43.5	30.6
"	2.05	2.	3.35	12.5	11.7	31.6
"		3.		12.0	7.7	21.4
"		4.		7.8	4.6	19.7
10^{-2}n HNO_3		1.		35.4	29.0	39.8
"	2.00	2.	4.85	59.5	26.4	21.5
"		3.		19.3	9.4	23.6
"		4.		17.2	7.2	20.3
0.5n NH_4NO_3		1.		9.9	6.7	32.5
"	5.15	2.	4.80	4.0	2.4	28.9
"		3.		2.9	1.6	26.5
"		4.		1.0	0.6	28.8
10^{-3}n HNO_3		1.		3.8	2.3	30.4
"	3.00	2.	5.01	1.1	0.6	27.2
"		3.		0.3	0.2	33.4
"		4.		0.3	0.15	25.0

Die Ausbeute ist für alle Schüttelzeiten bei der ersten Extraktion am größten und nimmt mit jeder weiteren fortlaufend ab. Bemerkenswert ist, daß sie für die kürzeste Schütteldauer von 1 min am höchsten liegt und sich mit längeren Schüttelzeiten wegen des zunehmenden Isotopenaustausches verringert.

Die Ausbeute ist außer von der Schütteldauer auch vom pH-Wert und von der Anwesenheit eines Salzes im Extraktionsmittel abhängig (s. Anm.). Dies zeigen die Ergebnisse, die in Tab. 11 wiedergegeben werden. Bei Salpetersäure als Extraktionsmittel hat eine Änderung des pH-Wertes von 2 auf 3 ein Absinken der Ausbeute von 29.0 auf 2.3 zur Folge. Dagegen zeigt die Ausbeute bei etwa gleichem pH-Wert von 2.05 ein Maximum (43.5%), wenn statt HNO_3 eine 0.5n NH_4NO_3 -Lösung als Extraktionsmittel Verwendung findet.

Vergleicht man letztlich die Ausbeuten bei der Extraktion mit 10^{-3} n HNO_3 mit den Werten, die man durch Schütteln mit einer 0.5n NH_4NO_3 -Lösung von pH-5.15 erhielt, so wird die Bedeutung von Ammoniumnitratlösungen gegenüber reinen Säuren zur Abtrennung der Rückstoßatome durch die mehr als doppelt so hohe Ausbeute genügend veranschaulicht. Die Abhängigkeit der Ausbeuten vom Extraktionsmittel sind in Abb. 7 wiedergegeben.

2.24 Vergleich verschiedener Extraktionsverfahren

Die Anreicherung von ^{60}Co im Säulenbetrieb.

Das Kobalt-Polymere wurde wie ein Austauscher behandelt und im Säulenbetrieb kontinuierlich extrahiert. Um eine vollständige Benetzung der Probe zu erreichen, war es notwendig, das Target vor der Bestrahlung durch kurzzeitiges Schütteln mit 10^{-3} n

Anm.: Von den untersuchten Salzen: Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumnitrat hat sich letzteres am wirkungsvollsten erwiesen.

HNO_3 und nachfolgendem Auswaschen mit H_2O vorzubehandeln.

Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab.12 zusammengestellt. In Abb. 8+9 sind die Ausbeuten in logarithmischem, die Anreicherungsfaktoren in linearem Maßstab gegen das Elutionsvolumen aufgetragen. Die Ausbeuten wurden für jede 1 ml-Fraktion des Eluates bestimmt. Dagegen war es nicht sinnvoll, die Metallanalysen über die ersten 1 ml-Intervalle hinaus einzeln durchzuführen. Im weiteren Verlauf der Elution wurde daher das Metall nur noch für vereinigte Fünfergruppen (5ml) des Eluates bestimmt; entsprechend wurden die Anreicherungsfaktoren berechnet.

- (1) Bei der Elution mit 10^{-2}n HNO_3 steigt die Ausbeute im zweiten ml des Eluates auf 16.9% an und fällt dann langsam und kontinuierlich ab. Die Anreicherungsfaktoren hingegen bleiben unbedeutend klein.
- (2) Bei der Elution mit $0.5\text{n NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung ($\text{pH}=2.05$) ist die Ausbeute im zweiten ml des Eluates nur halb so groß wie unter (1), während der Anreicherungsfaktor auch diesmal mit 170 wesentlich höher liegt, als wenn reine HNO_3 als Extraktionsmittel verwandt wird.

Der in beiden Fällen beobachtete schleppende Abfall der Ausbeuten in den Elutionskurven, sowie die Verteilung der Anreicherungsfaktoren pro ml Eluat lassen erkennen, dass die Anreicherung der Rückstoßatome während der Extraktion des Polymeren im Säulenbetrieb durch den Ionenaustausch weit stärker beeinflusst wird, als dies bei dem diskontinuierlichen Verfahren beobachtet wurde.

Radiochemische Ausbeuten und Anreicherungs-faktoren im Eluat

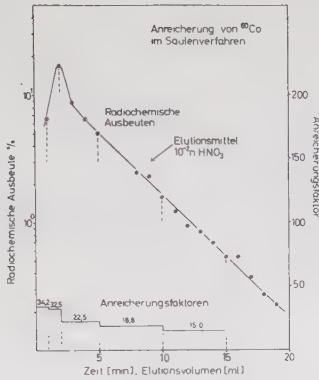


Abb. 8: Extraktions=
mittel: 10^{-2}n HNO_3

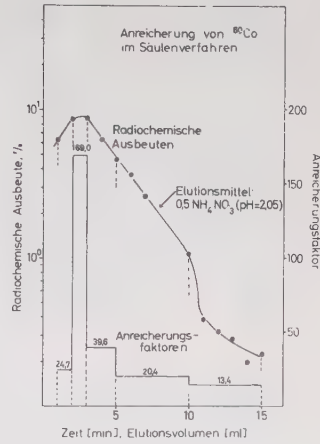


Abb. 9 : Extraktions=
mittel: $0.5\text{ NH}_4\text{NO}_3$
($\text{pH}=2.05$)

Bestimmung der radiochemischen Ausbeuten und Anreicherungs-
faktoren von Kobalt-60 im Säulenverfahren

Zeit vom Beginn d. Elution	Nr.d.ver= einigten 1-ml-Frak= tionen	Volumen	K o b a l t		Aus= beute	Anr.- Faktor	Elutions= mittel
min		ml	im Target	im Eluat			
			mg	µg			
1	1	1		17.1	6.6	34.2	
2	2	1		46.0	16.9	32.5	
5	3- 5	3	8.87	80.1	20.4	22.6	$10^{-2}nHNO_3$
10	6-10	5		45.1	9.6	18.8	
15	11-15	5		25.0	4.2	15.0	
1	1	1		-	6.2	-	
2	2	1		20.2	8.6	24.7	
3	3	1	5.71	3.0	8.9	169.0	$0.5nNH_4NO_3$ (pH=2.05)
5	4- 5	2		15.6	10.9	39.6	
10	6-10	5		35.3	12.5	20.4	
15	11-15	5		5.0	1.3	14.3	

Tabelle 12

Zusammenfassung

Die Ergebnisse all dieser Versuche zeigen, daß optimale Versuchsbedingungen vorliegen, wenn die Abtrennung der Rückstoßatome sehr schnell erfolgen kann. Dafür hat sich das diskontinuierliche Extraktionsverfahren als die beste Methode erwiesen. Die höchsten Ausbeuten mit einer gleichzeitig guten Anreicherung wurden für das Kobaltpolymere bei pH=2.05 mit einer $0.5n NH_4NO_3$ -Lösung erzielt.

2.3 Anreicherung von ^{60}Co

Grundlegendes

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß es nicht das Ziel dieser Arbeit war, ^{60}Co anzureichern. Szilard-Chalmers-Trennungen für Kobalt sind vielfach angeeigneten Targets durchgeführt worden, z.T. mit sehr gutem Erfolg^{55,56}). Aus meßtechnischen Gründen jedoch ist ^{60}Co zum Ausarbeiten einer geeigneten Trennmethode besonders geeignet. Daher wurden die Chelatpolymeren des Kobalts in dieser Arbeit in erster Linie zum Zweck einer Voruntersuchung für die Anreicherung von ^{45}Ca aus vergleichbaren Koordinations-Polymeren studiert. Zum anderen gestattet eine Gegenüberstellung der Ergebnisse ein sichereres Urteil über die Eignung von Koordinations-Polymeren als Targets für Szilard-Chalmers-Trennungen überhaupt, sowie für die Erdalkalimetalle im besonderen.

Vorbehandlung des Targets

Aus Vorversuchen ging eindeutig hervor, daß das diskontinuierliche Extraktionsverfahren die geeignetste Methode war, um Rückstoßatome aus schwerlöslichen Festkörpern abzutrennen. Dabei hat sich eine 0.5 n NH_4NO_3 -Lösung von pH=2 als sehr wirkungsvolles Extraktionsmittel herausgestellt. Durch eine entsprechende Behandlung des Targets vor der Bestrahlung gelang es, die Anreicherungsfaktoren noch wesentlich zu erhöhen (Tabelle 13+14). Im folgenden werden die Versuche nach der Reihenfolge ihrer Vorbehandlung (a,b,c) dargestellt.

Ergebnisse

(a) Keine Vorbehandlung des Targets

Die Anreicherungsfaktoren sind sowohl für 10^{-2}n HNO_3 als auch für eine 0.5n NH_4NO_3 -Lösung gering.

(b) Vorbehandlung des Targets mit 10^{-2}n HNO_3

Sie hat sich für den Kobalt-Komplex als geeignet erwiesen. Mit 0.5n NH_4NO_3 -Lösung wurde im ersten 5 ml-Extrakt ^{60}Co mit 27.0, im zweiten mit 15.7% Ausbeute abgetrennt; Die Anreicherungsfaktoren betragen 275 bzw. 266.

Radiochemische Ausbeuten und Anreicherungs-faktoren von ^{60}Co bei wiederholter heterogener Extraktion mit 10^{-2}n HNO_3

Proben= nummer	Schüttel= dauer	Anzahl wiederh. Extrakt.	K o b im Target	a l im Extrakt	Ausbeute %	Anreiche= rungs-faktor	Bemerkung
sec			mg	µg			
1.1	60	1.		35.4	29.0	39.8	a)
.2		2.		59.5	26.4	21.5	
.3		3.	4.85	19.3	9.4	23.6	
.4		4.		17.2	7.2	20.3	
2.1	60	1.		6.5	3.2	26.4	c)
.2		2.	5.30	3.0	1.4	25.4	
.3		3.		1.8	0.7	20.6	
3.1	60	1.		5.5	3.1	26.0	c)
.2		2.	4.61	3.0	1.4	21.2	
.3		3.		1.5	0.7	21.8	
4.1	20	1.		12.5	5.5	16.9	c)
.2		2.	3.86	6.0	2.7	17.2	
5.1	20	1.		7.5	4.8	28.7	c)
.2		2.	4.50	5.8	2.7	20.8	

a) Keine Vorbehandlung des Targets

c) Vorbehandlung des Targets mit einer $0.5\text{n NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung ($\text{pH}=2.05$)

Radiochemische Ausbeuten und Anreicherungs-faktoren von ^{60}Co bei wiederholter heterogener Extraktion mit einer $0.5 \text{ n NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung von $\text{pH}=2.05$

Proben= nummer	Schüttel= dauer	Anzahl wiederh. Extrakt.	K o b im Target	a l im Extrakt	Ausbeute	Anreiche= rungs-faktor	Bemerkung
	sec		mg	µg	%		
1	60	1.	3.35	47.5	43.5	30.6	a)
2	60	1.	3.34	35.7	35.8	33.4	a)
3	60	1.	3.35	41.8	37.1	29.6	a)
4.1	60	1.	5.08	5.0	27.0	275.0	b)
.2		2.		3.0	15.7	266.0	
5.1	60	1.	3.86	6.0	13.4	86.2	c)
.2		2.		9.0	10.3	44.1	
6.1	20	1.	6.3	16.5	10.1	38.6	c)
.2		2.		16.0	8.1	32.0	
.3		3.		12.5	6.3	32.0	
7.1	20	1.	9.95	16.0	8.0	50.2	c)
.2		2.		21.5	7.7	35.6	

- a) Keine Vorbehandlung des Targets
b) Vorbehandlung mit 10^{-2} n HNO_3
c) Vorbehandlung mit einer $0.5 \text{ n NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung ($\text{pH}=2.05$)

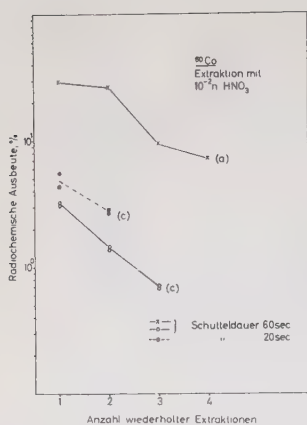


Abb. 10

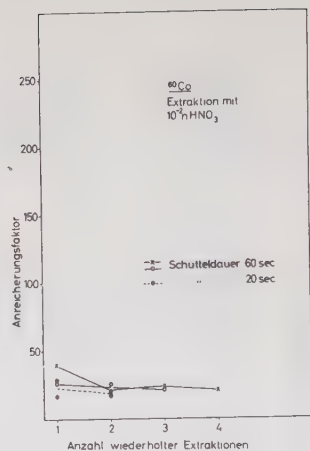


Abb. 11

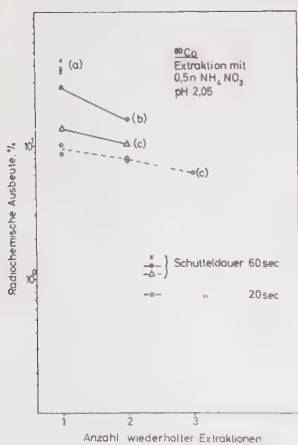


Abb. 12

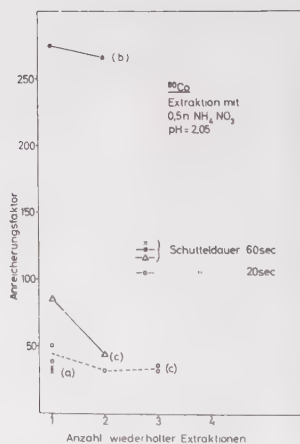


Abb. 13

(c) Vorbehandlung des Targets mit einer 0.5n NH_4NO_3 -Lösung (pH=2.05)

Durch 10^{-2} n HNO_3 als Extraktionsmittel wurde ^{60}Co mit einem Faktor von 26.0 angereichert; dagegen wurde für eine NH_4NO_3 -Lösung ein solcher von 86.2 ermittelt.

In vier Diagrammen (Abb.10-13) sind für beide Extraktionsmittel die erzielten Ausbeuten und Anreicherungs faktoren gegen die Anzahl wiederholter Extraktionen aufgetragen worden. Vier Experimente - in diesen Abbildungen gestrichelt gezeichnet - wurden mit einer Schütteldauer von 20 sec durchgeführt. Dabei waren die Anfangsausbeuten kurzgeschüttelter Proben gegenüber solcher mit langen Schüttelzeiten wesentlich niedriger. Extraktionszeiten von 20 sec sind daher für eine optimale Abtrennung von Rückstoßatomen nach diesem Verfahren nicht ausreichend.

2.4 Anreicherung von ^{45}Ca und ^{47}Ca

Aktivitätsmessung

Bei der Untersuchung der neutronenbestrahlten Calciumpolymeren war zu erwarten, daß die Anreicherungs faktoren für ^{45}Ca und ^{47}Ca innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethode übereinstimmen würden. Sie wurden daher zum Vergleich und zur Kontrolle der Meßgenauigkeit getrennt aus den Aktivitätsmessungen dieser beiden Isotope ermittelt.

Die Bestimmung des weichen β -Strahlers ^{45}Ca wurde zuerst in einem Szintillatorschlauch⁵⁷⁾ versucht. Wegen zu geringer Zähl ausbeuten erwies sich die Direktmessung der eingedampften, fast trägerfreien Proben in einem fensterlosen Zählrohr eines Methan durchflußzählers als besser geeignet.

^{47}Ca , das sowohl ein β^- wie ein γ -Strahler ist, kann bequem durch die 1.31 MeV γ -Linie bestimmt werden. Allerdings muß sichergestellt sein, daß nicht ^{24}Na , dessen Spektrum eine γ -Linie von 1.37 MeV besitzt, als Kontamination vorliegt. Zu diesem Zweck wurde vom ^{47}Ca ein γ -Spektrum aufgenommen (Abb.19) und nachgewiesen, daß alle γ -Peaks mit der erwarteten Halbwerts-

zeit von 4.7 Tagen abnehmen (Abb.20). Aktivitätsmessungen des ^{47}Ca wurden 8 Tage, des ^{45}Ca 30 Tage nach der Bestrahlung und chemischen Trennung durchgeführt. In dieser Zeit waren die ^{24}Na bzw. ^{47}Ca -Aktivitäten abgefallen.

Abtrennung der Rückstoßatome

In den Versuchsserien A, B, C (Tabellen 15-18) wurde das Extraktionsverhalten des Calcium-bis(8-Hydroxychinoly)-Methan-Polymeren nach der Bestrahlung mit thermischen Neutronen untersucht. In der gleichen Weise, wie für das Kobaltpolymere beschrieben, wurden ^{45}Ca und ^{47}Ca durch heterogene Extraktion von der Mutterverbindung abgetrennt. Die Ausbeuten des Rückstoßcalciums wurden in Abhängigkeit vom pH-Wert des Extraktionsmittels, der Vorbehandlung des Targets sowie der Anzahl wiederholter Extraktionen studiert. Die Schütteldauer betrug in allen Fällen 1 min.

Ergebnisse

(A) Keine Vorbehandlung des Targets

Der Calcium-Komplex wurde mit HNO_3 extrahiert und aus den Extrakten wie bisher die Ausbeute und der Anreicherungs-faktor bestimmt. Aus Tab.15 geht hervor, daß bei einem pH-Wert von 4.30 ^{45}Ca bzw. ^{47}Ca nur mit Faktoren von 54 bzw. 46 angereichert wurden. Die Ausbeuten liegen bei etwa 10% und nehmen mit höheren pH-Werten schnell ab. Bei einem pH 4 erhöhen sich dieselben infolge zunehmender Instabilität des Komplexes, während verständlicherweise die spezifischen Aktivitäten abnehmen.

(B) Vorbehandlung des Targets mit 10^{-5}n HNO_3

Ähnlich wie bei dem Kobalt-Polymeren, so hat auch in diesem Fall die Vorbehandlung des Targets mit verdünnter Säure vor der Bestrahlung ein erhebliches Ansteigen des Anreicherungs-faktors zur Folge. Wie bei der Versuchsserie (A) werden für ^{45}Ca bzw. ^{47}Ca wiederum bei pH=4.3 die höchsten

Anreicherungs-faktoren von 132 bzw. 150 erhalten (Tab.16).

Für einzelne Proben dieser Meßreihe wurde das Extraktions-verhalten des Calciumpolymeren für wiederholte Abtrennungen mit derselben Probe untersucht. Diese Ergebnisse wurden gesondert - aus Gründen der besseren Übersicht - in Tabelle 17 zusammengestellt. Es konnte mit diesen Experimenten gezeigt werden, daß sich ein großer Teil der Aktivität im ersten Extrakt konzentriert und sowohl Ausbeute wie Anreicherungs-faktor mit jeder weiteren Wiederholung der Extraktion stark abfallen. Aus den zugehörigen Diagrammen (Abb.14-16) lassen sich unmittelbar der Verlauf der heterogenen Extraktion in Abhängigkeit vom pH-Wert, sowie ihr Einfluß auf Ausbeute und Anreicherungs-faktor bei wiederholten Extraktionen mit derselben Probe ablesen.

(C) Vorbehandlung des Targets mit einer 0.5n NH_4NO_3 -Lösung

Durch anschließende Extraktion des so vorbehandelten Calcium-Polymeren mit der gleichen Salzlösung wurden in einem relativ weiten pH-Bereich (zwischen 2.5 und 5.5) die höchsten Anreicherungs-faktoren ermittelt. Ein deutliches Maximum lag bei pH=5.05 mit einem Faktor von 224 für ^{45}Ca bzw. 264 für ^{47}Ca . Die radiochemischen Ausbeuten liegen zwischen 23 und 40%, d.h. um das vierfache höher als bei allen vorigen Experimenten der Versuchsserie (A) und (B).

(A) Extraktion mit HNO_3

Proben-Nr.	Ca l c i u m		pH	radiochem. Ausbeute		Anreicherungs-faktor	radiochem. Ausbeute		Anreicherungs-faktor
	im Target	im Extrakt		%	%		%	%	
	mg	µg		47Ga			45Ga		
1.1	2.72	11.70		6.35		14.7	4.03		9.4
1.2	2.36	8.77	7.06	5.70		15.3	3.38		9.1
2.1	2.12	5.00		5.98		25.4	6.99		29.6
2.2	2.77	7.15	5.86	6.47		25.1	7.33		28.4
3.1	2.90	9.00		7.56		24.4	8.89		28.7
3.2	2.59	6.75	5.30	7.87		29.7	9.21		35.4
4.1	2.69	4.50		7.95		47.6	9.37		55.8
4.2	3.24	6.25	4.30	8.83		45.8	10.40		53.9
5.1	2.99	42.70		16.43		11.5	22.00		15.4
5.2	3.92	62.20	3.08	17.10		10.8	25.60		16.4

Tabelle 15

(B) Extraktion mit HNO_3

Proben= Nr.	C a l c i u m im Target	mg	Extrakt	μg	pH	radiochem. Ausbeute %	^{47}Ca	Anreiche= rungsfaktor	radiochem. Ausbeute %	^{45}Ca	Anreiche= rungsfaktor
1.1	3.88		27.00			11.60		16.7	7.14		10.3
2.1	3.87		27.00		7.06	12.49		17.9			
1.2	2.94		18.51			12.70		20.2	10.55		16.8
2.2	2.93		17.32		5.86	11.89		20.2			
1.3	5.27		8.75			9.38		56.6	11.70		70.5
2.3	5.27		8.80		5.30	11.20		67.0			
1.4	2.80		2.00			10.68		150.0	9.40		131.5
2.4	2.80		2.08		4.30	10.79		145.0			
1.5	3.14		13.51			11.53		26.8	16.30		37.9
2.5	3.14		12.10		3.08	11.80		30.7			

Ann.: Die Proben 1.1 ff und 2.1 ff wurden nicht gleichzeitig, aber unter sonst gleichen Bedingungen bestrahlt. Das Target der Versuchsserie 1.1 ff hat daher eine von 2.1 ff unterschiedliche spez. Aktivität.

Tabelle 16

(B) Extraktion mit HNO_3

Abhängigkeit der radiochem. Ausbeuten und Anreicherungs-faktoren von ^{47}Ca
 vom pH-Wert des Extraktionsmittels bei wiederholter Extraktion und gleichbleibender Schütteldauer

Proben= Nr.	pH	Ca l c i u m im Target			Extrakt (μg)			Radiochem. Ausbeute bestimmt			für			Anreicherungs-faktor Extrakt		
		mg	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
1.1	7.06	3.88	27.00	150.00	24.24	11.60	6.96	4.90	16.7	1.8	7.9	16.7	1.8	7.9		
1.2	5.86	2.94	18.51	34.20	14.75	12.70	5.68	5.68	20.2	4.9	11.3	20.2	4.9	11.3		
1.3	5.30	5.27	8.75	8.75	18.00	9.38	4.69	2.73	56.6	28.2	8.0	56.6	28.2	8.0		
1.4	4.30	2.80	2.00	3.25	6.02	10.68	5.55	5.75	150.0	47.8	26.8	150.0	47.8	26.8		
1.5	3.08	3.14	13.50	11.75	36.20	11.53	7.14	4.40	26.8	19.1	3.8	26.8	19.1	3.8		

Tabelle 17

(c) Extraktion mit einer 0.5n NH_4NO_3 -Lösung

Proben= Nr.	Ca l c i u m im Target	mg	Extrakt μg	pH	radiochem. Ausbeute %	^{47}Ca	Anreiche= rungsfaktor	radiochem. Ausbeute %	^{45}Ca	Anreiche= rungsfaktor
1	3.42		19.80	2.50	55.50		96.0	53.70		92.9
2	2.56		8.75	3.10	40.40		118.0	34.30		100.0
3	3.59		8.50	4.15	33.80		142.8	39.40		166.3
4	4.18		6.53	4.50	34.30		220.0	31.90		204.5
5	5.02		5.25	5.05	27.65		263.5	23.48		224.0
6	2.13		2.92	5.50	23.44		171.0	23.20		169.4
7	2.82		11.50	6.10	26.20		64.1	30.20		74.0
8	2.23		12.08	6.95	9.70		17.9	11.30		20.9

Tabelle 18

3 Diskussion

3.1 Vergleich der Löslichkeit des Targets bei verschiedenen Abtrennmethoden

Während der heterogenen Extraktion der Rückstoßatome aus den neutronenbestrahlten Kobalt- und Calcium-Bis(8-Hydroxychinolyl)-Methan-Polymeren wurden die Elutions- wie die Extraktionskurven weder durch die Konzentration des Extraktionsmittels (Abb.7,8,9,10,11,16), noch durch die Extraktionszeit (Abb.6, 10,12) beeinflusst.

Würde das Metall aus dem Komplex mit zunehmender Kontaktzeit oder mit kleineren pH-Werten des Extraktionsmittels allmählich ausgelaugt werden, so müßte das am Verlauf der Extraktionskurven sichtbar sein. Da das nicht der Fall ist, muß angenommen werden, daß der Extraktionsmechanismus hauptsächlich einen Oberflächen=effekt darstellt.

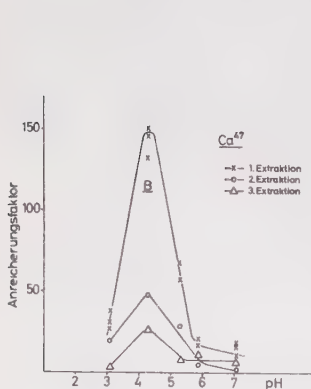


Abb. 14:

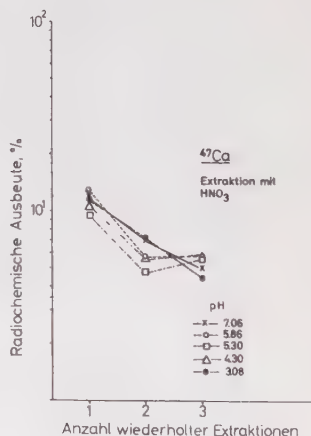


Abb. 15:

Daß die Auflösung einer sehr kleinen Menge des Targets mit längeren Extraktionszeiten, aber vor allem mit höherer Säurekonzentration am ganzen Prozeß dennoch teilweise beteiligt ist, kann man an dem in diesen Fällen geringfügigen Wiederanstieg der Extraktionskurven erkennen.

3.2 Anreicherungsfaktoren in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Targets

Für die Erhöhung der Anreicherungsfaktoren durch die Vorbehandlung sowohl des Calcium- wie des Kobalt-Polymeren mit einer schwach sauren, wässrigen Lösung gibt es eine einfache Erklärung. Bei dem Extraktionsvorgang der nichtvorbehandelten Targets (Meßreihen (a) + (A)) ging mit den Rückstoßatomen ein großer Teil der zumeist inaktiven, endständigen sowie an der Oberfläche des Polymeren adsorbierten Metallionen in Lösung. Dieser Anteil trug wesentlich zum Abfall der spezifischen Aktivitäten bei und konnte durch Austausch mit Protonen eliminiert werden, wie die in Tabelle 16 + 18 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen.

Durch das vorherige Behandeln des Targets mit sauren NH_4NO_3 -Lösungen konnte die Adsorption von Rückstoßatomen an der Oberfläche des Polymeren verringert werden, was sich deutlich an dem Anstieg der radiochemischen Ausbeute zu erkennen gibt (Abb.16). Bei der heterogenen Extraktion des Calcium-Polymeren steigt damit der Anreicherungsfaktor von 47 über 150 auf 263 an; dies gilt für den pH-Bereich von 4.3 bis 5.1 für die (A) nicht vorbehandelte, (B) für die mit 10^{-5}n HNO_3 sowie (C) für die mit einer $0.5\text{n NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung vorher gewaschene Ausgangsverbindung.

Im Gegensatz dazu wurden die besten Anreicherungsfaktoren für ^{60}Co mit Werten um 275 aus dem mit 10^{-2}n HNO_3 vorbehandelten Kobalt-Polymeren erzielt.

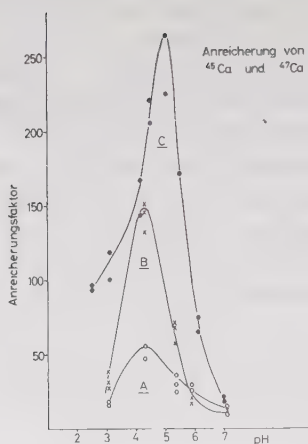


Abb. 16

3.3 Extraktionsmechanismus

Es wurde anfangs darauf hingewiesen, daß bei der heterogenen Extraktion neutronenbestrahlter Feststoffe im wesentlichen nur die an die Oberfläche der Kristallaggregate gelangten Rückstoßatome abgetrennt werden. Es ist daher verständlich, daß die Ausbeute durch sehr fein verteilte und oberflächenreiche Targetpräparate erhöht werden kann. Die günstigsten Verhältnisse liegen dann vor, wenn die Korngröße des Targets in vergleichbarer Größenordnung der Rückstoßreichweite liegt; nur in diesem Fall können auf Grund dieses Oberflächeneffektes Ausbeuten oberhalb von 10% erwartet werden⁵⁸⁾.

Die für die hier beschriebenen Untersuchungen eingesetzten Targets wurden vor der Bestrahlung staubfein zerkleinert. Ihre Korngröße ist nicht exakt bestimmt worden; ein Mittelwert von etwa 300 μ konnte abgeschätzt werden. Auf jeden Fall ist dieser Wert um ein Vielfaches größer, als die für (n, γ)-Reaktionen angegebenen Rückstoßreichweiten zwischen 0 und 10 μ ⁵⁸⁾. Das bedeutet aber, daß die Korngrößen der untersuchten Proben zu groß waren, als daß die erzielten Ausbeuten (für Radiocalcium bis zu 40%, für Radiokobalt bis zu 27%) mit einem reinen Oberflächeneffekt erklärt werden könnten. Daher muß nach einem anderen Mechanismus gesucht werden, der dieses Phänomen erklären kann.

Nach der Annahme der thermischen Störbereiche ("Thermal Spikes")⁴⁵⁾, wird angenommen, daß die Energieabgabe des Rückstoßatoms zu einer Aufheizung des Gitters führt (s.Kap.1.21). Für ein Ereignis von ca. 300 eV, wie es für die mittlere Rückstoßenergie des ⁴⁵Ca berechnet wurde, bedeutet das, daß in Festkörpern ein Bereich von 1000 Atomen für etwa 10⁻¹¹ sec auf eine Temperatur von oberhalb 1000°K gehalten wird⁴⁴⁾. Die Interpretation dieser Aussage ist nicht einheitlich. Es besteht jedoch Grund zu der Annahme, daß die beobachteten hohen Ausbeuten durch ein Herauslösen der in solchen "thermal spikes" befindlichen Rückstoßatome mit verdünnten Säuren erklärt werden können⁵³⁾.

V. ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Untersuchung der basenkatalysierten Decarboxylierung verschiedener Metalltrichloracetate in Gegenwart äquivalenter Mengen einer H-aciden Verbindung beschrieben. Sie hat zum Ergebnis geführt, daß bei der Zersetzung des Trichloracetatanions in Gegenwart von Protonen hauptsächlich CHCl_3 und CO_2 entstehen. Die Abspaltung von Chlorid aus dem intermediär gebildeten Trichlorcarbanion (VII) hält sich bei Temperaturen bis zu ca. 50°C in tolerierbaren Grenzen ($< 0.002\%$); dieser für die Darstellung von Metallderivaten H-acider Verbindungen unerwünschte Zerfall des Carbanions nimmt erst mit höheren Temperaturen stärker zu (Abb.1). Von den untersuchten Lösungsmitteln erwies sich das DMF vor den TMH, DMA und Pyridin als die die Decarboxylierung des Trichloracetations am besten katalysierende Base.

Die basenkatalysierte Decarboxylierung von Metalltrichloracetaten hat sich daher als eine allgemein zur Darstellung von Metallkomplexen sehr geeignete, präparative Methode erwiesen; im Gegensatz zu der nicht katalysierten, thermischen Zersetzung von Metalltrichloracetaten in protonischen oder aprotonischen Lösungsmitteln (wie Methanol resp. 1,2-Dimethoxyäthan), für die je nach der Reaktionstemperatur eine starke Chloridbildung beobachtet wurde.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die Metalltrichloracetate für die Synthese anorganischer Koordinations-Ketten-Polymere verwandt. Chelatpolymere des Bis(8-Hydroxychinolyl)-Methans konnten von Calcium, Mangan, Kupfer und Uranyl in einem für Szilard-Chalmers-Trennungen geeigneten Reinheitsgrad erhalten werden. Aus den Ergebnissen ihrer Elementaranalysen wurden nach der Methode der Endgruppenbestimmung Polymerisationsgrade von 4, 7 bzw. 8 abgeschätzt und damit Molekulargewichte von 2650, 3070 bzw. 3400 ermittelt. Eine Abschätzung der Ketten-

länge des Calcium-Polymeren - mit einem Kohlenstoff/Metall-resp. Stickstoff/Metall-Verhältnis von 1:1 - war auf diesem Wege möglich.

Es hat sich nicht bestätigt, mit Hilfe der Trichloracetat-Methode anorganische Koordinationspolymere mit höheren als den in der Literatur beschriebenen Molekulargewichten zu erhalten; für die Verbindungen, deren Polymerisationsgrad abgeschätzt werden konnte, lagen jedenfalls die Molekulargewichte in vergleichbarer Größenordnung bekannter polymerer Komplexe. Das mag zum Teil daran liegen, daß die Oligomeren - gleichgültig auf welchem Wege sie entstanden sind - aus den Lösungsmitteln ausfallen, bevor sie sich zu längeren Ketten polymerisieren können.

Chelatpolymere, die vergleichsweise durch Schmelzpolymerisation oder durch Umsetzung der Acetylacetonate in D M F synthetisiert wurden, erwiesen sich für Szilard-Chalmers-Trennungen als ungeeignet, da sie größere Mengen von Metalloxid enthielten. Dagegen ließen sich die gleichen Verbindungen über die Zersetzung der leicht zugänglichen Metalltrichloracetate unter wesentlich mildereren Reaktionsbedingungen darstellen; ihre Untersuchung ergab, daß sie weder durch Anionen des eingesetzten Metallsalzes, noch durch größere Mengen von anorganisch gebundenem Metall verunreinigt waren.

Zum Zweck der Anreicherung von Radiocalcium und Radiokobalt wurden letztlich diese nach der Trichloracetat-Methode dargestellten Polymeren mit thermischen Neutronen bestrahlt. Die Löslichkeit dieser Verbindungen wurde in Abhängigkeit verschiedener Extraktionsmittel und -zeiten untersucht. Durch den Austausch endständiger Metallionen mit Protonen bzw. anderen Kationen einer Salzlösung vor der Bestrahlung konnte die den Anreicherungsfaktor stark beeinträchtigende Isotopenverdünnung weitgehend verhindert werden.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Verfahren zur Abtrennung von Rückstoßatomen studiert und miteinander verglichen; danach konnte eindeutig zu Gunsten eines diskontinuierlichen Extraktionsverfahrens entschieden werden, während sich ein stetiges Extrahieren des bestrahlten Targets im Säulenverfahren als ungeeignet herausstellte. Ersteres wurde zu einer schnellen Abtrennmethode entwickelt (Abb.5), für welche die Ergebnisse trotz der kurzen Extraktionszeiten gut reproduzierbar waren. Eine Schütteldauer von 60 sec war ausreichend, um einen großen Teil extrahierbarer Aktivität mit hohem Anreicherungsfaktor abzutrennen. Bei derartig kurzen Kontaktzeiten des Extraktionsmittels mit dem Feststoff war der beobachtete Isotopenaustausch verhältnismäßig gering.

Für Radiocalcium wurden Ausbeuten um 30% mit einem Anreicherungs-faktor von 260 erzielt; das bedeutet eine Verbesserung um den Faktor 7 gegenüber den Resultaten EBIHARA's³⁾. Die radiochemischen Ausbeuten für das entsprechende Chelatpolymere des Kobalts sind mit denen der Calciumverbindung vergleichbar (Teil IV, Kap.3.2); ebenso liegt der Faktor von 275, mit dem Radiokobalt angereichert wurde, in etwa gleicher Größenordnung. Bei der Gegenüberstellung dieser Ergebnisse ist jedoch auffallend, daß Radiokobalt nicht mit wesentlich höheren spezifischen Aktivitäten abgetrennt werden konnte; dies war zumindest auf Grund ähnlicher Untersuchungen zu erwarten, die in der Literatur mit vergleichbaren Targetverbindungen durchgeführt und beschrieben worden sind⁵⁹⁾. Auf Grund vorliegender Ergebnisse konnte bisher hierfür keine eindeutige Erklärung gegeben werden.

Die Untersuchung der Calcium- und Kobaltpolymeren des Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methans als Targets für Szilard-Chalmers-Trennungen haben für die Anreicherung des Radiocalciums zu ermutigenden Ergebnissen geführt. Die Verbindungen haben sich unter den Bedingungen der Bestrahlung und der chemischen Abtrennung als stabil erwiesen. Es erscheint daher aussichtsreich, zur Gewinnung hoher spezifischer Aktivitäten diese Arbeiten mit anderen Chelatpolymeren fortzusetzen.

VI. EXPERIMENTELLES

1 Chemikalien und Lösungsmittel

1,3-Diphenyl-1,3-propandion (Dibenzoylmethan, Schmp. 76-78°C) wurde vor Gebrauch in Benzol gelöst, säulenchromatographisch über Al_2O_3 gereinigt und danach noch einmal aus Benzol umkristallisiert.

Schmp.: 77-78°C

1,2-Dimethoxyäthan (Äthylenglycoldimethyläther)

wurde vor Gebrauch über Kalium destilliert.

Siedebereich: 85-87°C (760 mm Hg)

N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid

wurden mit Benzol (20 Vol.-%) und Wasser (5%) vermischt und die Verunreinigungen zusammen mit den Zusätzen durch anschließende Fraktionierung getrennt. Nach längerem Trocknen über KOH wurden die Amide anschließend über frischem Calciumoxid bei 10 mm Hg fraktioniert destilliert⁶⁰⁾.

Tetramethylharnstoff (E. Merck, Darmstadt)

wurde bei 10 mm Hg redestilliert und die Fraktion zwischen 63-64°C für die Untersuchungen verwendet.

Alle übrigen Chemikalien, die in dieser Arbeit Verwendung fanden, waren vom Reinheitsgrad "pro analysi".

2 Präparate

Natriumtrichloracetat

Wasserfreies Natriumtrichloracetat stellt man am einfachsten nach WAGNER¹⁷⁾ durch Neutralisieren von Trichloressigsäure mit Natriumäthylat in Alkohol dar. Durch Umkristallisieren

aus abs. Alkohol, Trocknen über CaCl_2 im Exsikkator und anschließend über di-Phosphorpentoxid bei 60°C und 1 mm Hg (über 36 h) erhält man die reine Verbindung.

Ausbeute: 93.0 %;	Cl
CCl_3COONa (185.38)	Ber. 57.40 %
	Gef. 57.40 %
	57.30 %

Berylliumtrichloracetat

0.10 Mol (20.50g) Berylliumnitrat-4-Hydrat wurde - wie für die Calciumverbindung beschrieben - mit 0.20 Mol (32.6g) Trichlor-essigsäure und 0.30 Mol Ameisensäure (98%, 14.10g) bei 35°C zur Reaktion gebracht. Berylliumtrichloracetat-di-Methylalkoholat wurde mit einer Ausbeute von 96% d.Th. (38.0g) erhalten. Aus Methanol umkristallisiert, wurde die adduktfreie Verbindung erhalten, indem die Kristalle 36 Stunden im Vakuum (1mm Hg) auf 60°C erwärmt wurden.

Ausbeute: 92.5%	C	Cl	Be
$(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Be}$	Ber. 14.40 %	63.75 %	2.70 %
	Gef. 14.38 %	63.81 %	2.90 %
	14.41 %	63.79 %	

Calciumtrichloracetat

(A) 0.10 Mol Calciumcarbonat (10.01g) wurden zusammen mit 0.25 Mol Trichloressigsäure (40.8 g) in 100ml Methanol zehn Stunden bei 40°C erwärmt. Danach wurde die Reaktionstemperatur für zwei weitere Stunden auf 50°C erhöht und von eventuellen Resten nicht umgesetzten Calciumcarbonates abfiltriert. Aus der erkalteten Lösung kristallisiert Calciumtrichloracetat-di-Methylalkoholat in durchsichtigen, farblosen Nadeln aus.

Ausbeute: 92.0 %	C %	H %	Ca %	Cl %
$(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$; Ber.	17.55	2.94	9.35	49.60
Gef.	17.53	2.33	9.13	49.58

(B) In einem 50 ml Rundkolben wurden 0.10 Mol Trichloressigsäure (16.3 g) und 0.15 Mol Ameisensäure (98%, 7.05 g) auf 35°C erwärmt. Unter Rühren gibt man hierzu in kleinen Portionen 0.05 Mol Calciumnitrat-4-Hydrat (11.81 g). Von Zeit zu Zeit wurde an den Kolben ein kleines Vakuum gelegt, bis die Entwicklung nitroser Gase zum Stillstand gekommen war. Vollständige Reduktion des Nitrates wurde mit einigen Tropfen Ameisensäure überprüft. Man lässt noch weitere 15 min rühren, löst das Salz in Methanol und engt die Lösung nach Filtration im Vakuum ein. Die Kristalle werden 24 Stunden bei 50°C im Vakuum (10mm Hg) über KOH erwärmt, um überschüssige Ameisensäure restlos zu entfernen.⁶¹⁾

	C %	H %	Cl %
Ausbeute: 98.0 %	Ber. 17.55	2.94	49.60
(CCl ₃ CO ₂) ₂ Ca. 2CH ₃ OH	Gef. 17.57	2.87	49.55
(428.94)			

Das methanolfreie Calciumtrichloracetat wurde durch längeres Erwärmen des Adduktes über di-Phosphorpentoxid bei 60°C und 1mm Hg erhalten.

	Cl	Ca
(CCl ₃ CO ₂) ₂ Ca	Ber. 58.32%	10.99%
(364.86)	Gef. 58.30%	10.97%

Beide Verbindungen lösen sich in Pyridin, aus dem sie wenig später als Addukt wieder ausfallen.

(CCl ₃ CO ₂) ₂ .2Py	C %	H %	N %	Ca %
	Ber. 32.15	1.93	5.36	7.65
(523.07)	Gef. 32.11	1.94	5.38	7.63

Strontiumtrichloracetat

0.10 Mol Strontiumnitrat (21.16 g) wurde - wie für die Calciumverbindung beschrieben - mit 0.20 Mol (32.6 g) Trichloressigsäure und 0.30 Mol Ameisensäure (98%, 14.10g) bei 35°C zur Reaktion gebracht. Strontiumtrichloracetat-di-Methylalkoholat wurde mit einer Ausbeute von 95.5% (45.5 g) isoliert. Die adduktfreie Verbindung wurde durch 36-stündiges Erwärmen im Vakuum (1mm Hg) auf 60°C über di-Phosphorpentoxid erhalten.

Ausbeute: 93.4%	C %	Cl %	Sr %
$(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2\text{Sr}$ (412.40)	Ber. 11.66	51.64	21.3
	Gef. 11.61	51.69	21.3

Mangantrichloracetat

Wie für das Calciumtrichloracetat beschrieben, wurden 0.10 Mol Mangan(II)-carbonat (14.49 g) nach der Methode (A) bzw. 0.10 Mol Mangan(II)-nitrat-4-Hydrat (25.10g) nach der Methode (B) mit Trichloressigsäure umgesetzt. Auch diesmal fiel das Mangantrichloracetat als di-Methylalkoholat an; die Ausbeuten betrugen 26.8 g (65.0% d.Th.) bzw. 40.5 g (97.5% d.Th.). Die adduktfreie Verbindung war wie in den anderen Fällen durch längeres Erwärmen im Vakuum zu gewinnen.

$(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}$ (379.7)	C %	Cl %
	Ber. 12.65	56.07
	Gef. 12.67	56.10 (A)
	12.71	56.12 (B)

Kobalttrichloracetat

0.10 Mol Kobalt(II)-nitrat-6-Hydrat (29.10 g) ergab nach Methode (B) 35.6 g Kobalttrichloracetat.

Ausbeute: 93.0 %	C %	Cl %	Co %
$(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}$ (383.7)	Ber. 12.54	55.45	15.36
	Gef. 12.60	56.10	15.21
		55.78	15.27

Kupfertrichloracetat

0.10 Mol Kupfer(II)-nitrat-3-Hydrat (24.16 g) ergab ebenfalls nach Methode (B) eine Ausbeute von 36.2 g für das adduktfreie Kupfertrichloracetat.

Ausbeute: 93.5 %	C %	Cl %	Cu %
$(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2$ (388.32)	Ber. 12.38	54.83	16.38
	Gef. 12.35	54.85	16.30

Uranyltrichloracetat

Die Umsetzung von 0.01 Mol Uranylнитрат-6-Hydrat (5.02g) nach (B) führte entsprechend zu 6.39 g Uranyltrichloracetat. Diese Verbindung lässt sich bequem aus Dioxan umkristallisieren; Erwärmen auf 60 °C (10mm Hg) über Silicagel liefert die wasserhaltige Verbindung.

Ausbeute: 98.5 %		Cl %	U %
$(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (648.85)	Ber.	32.79	36.69
	Gef.	32.80	36.72

Natrium-dibenzoylmethid

10 m Mol wasserfreies Natriumtrichloracetat (185.38) wurde unter starkem Rühren mit 10 m Mol Dibenzoylmethan (224.26), das vorher in 10 ml DMF gelöst wurde, bei 50°C zur Reaktion gebracht. Das Natriumsalz fällt schon bei Zimmertemp. in Form farbloser, feiner Nadeln aus. Die Kristalle wurden in einer N₂-Fritte abgesaugt, mit wenig kaltem Benzol gewaschen und im Vakuum (1 mm Hg) bei 60°C von anhaftendem Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 93 %		C %	H %
$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Na}$ (247.24)	Ber.	73.23	4.51
	Gef.	73.27	4.60
		73.22	4.57

Calcium-bis-dibenzoylmethid

5 m Mol wasserfreies Calciumtrichloracetat (364.86) wurde bei einer Reaktionstemperatur von 50°C in sehr kleinen Portionen unter starkem Rühren in eine Lösung bestehend aus 10 m Mol Dibenzoylmethan (224.26) und 10 ml Pyridin eingebracht. Die Reaktion ist nach 5 min vollständig. Das Rühren wird 30 min fortgesetzt und die erkaltete Lösung mit Petroläther überschichtet. Nach 12 Stunden hat sich der Calciumkomplex in Form durchsichtiger, schwach gelb gefärbter Kristalle mit einer Ausbeute von 86% ausgeschieden. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge im Vakuum erhöhte sich die Rohausbeute auf 96%.

Der Calcium-Komplex wurde aus Cyclohexan umkristallisiert und hat nach der Elementaranalyse die folgende Zusammensetzung: $\text{Ca}(\text{DBM})_2 \cdot 2\text{Py}$.

		C %	H %	N %
$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ca}$ (606.72)	Ber.	72.46	4.87	4.35
	Gef.	72.14	4.66	4.37
		72.23	4.71	4.38

IR: 1600 K (C=O), 1554 K (C=O...Me), K (C-O-Me).

Kupfer-bis-dibenzoylmethid

Wie für das Calcium-bis-dibenzoylmethid beschrieben, wurde 3 m Mol wasserfreies Kupfertrichloracetat (388.32) mit 6.3 m Mol Dibenzoylmethan (224.26) in TMH zur Reaktion gebracht. Der Kupferkomplex wurde zweimal aus TMH umkristallisiert.

Ausbeute: 77 %		C %	H %	Cu %
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Cu}$ (512.06)	Ber.	70.65	4.35	12.46
	Gef.	70.63	4.37	12.41
				12.43

Kupfer-Dichloro-Dipyridin-Komplex

Kupfertrichloracetat setzt sich in der Kälte mit Pyridin zu dem folgenden Addukt um:



	C %	H %	N %	Cl %	Cu %
Ber.	40.94	2.86	7.96	30.12	9.02
Gef.	41.20	2.74	7.87	30.60	9.12
				30.58	9.09

Wasserfreies Kupfertrichloracetat reagiert mit Pyridin schon bei Zimmertemp. so heftig, daß das Lösungsmittel anfängt zu sieden und sich der Komplex: CuPy_2Cl_2 in Form grünlicher Nadeln ausscheidet. Die Verbindung wurde aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum bei 60°C von überschüssigem Lösungs-

mittel befreit.

$\text{Cu(Py)}_2\text{Cl}_2$ (292.6)

	C %	H %	N %	Cl %	Cu %
Ber.	41.05	3.46	9.58	24.24	21.72
Gef.	41.35	3.39	9.49	24.70	21.50

1,1,3,3-Tetrabenzoylpropan

1,1,3,3-Tetrabenzoylpropan wurde nach einer Methode von LIEBERMANN und WAGNER ⁶²⁾ durch Umsetzung von Dibenzoylmethan mit Formaldehyd in Gegenwart von Dibenzylamin in Alkohol dargestellt. Die Rohausbeute betrug 97.5 % d.Th. Nach doppeltem Umkristallisieren aus heissem Äthylalkohol gewinnt man das Produkt in Form feiner, weisser Kristalle.

Ausbeute: 87 %		C %	H %
Schmp.: 182-183.5 °C	Ber.	80.76	5.26
$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (460)	Gef.	80.82	5.34
		80.80	5.30

Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methan

Bis-(8-Hydroxychinolyl)-methan-sulfat wurde nach SCHÜLLER ⁶³⁾ durch Umsetzung von 8-Hydroxychinolin mit Formaldehyd in konz. Schwefelsäure bei 0 bis +5°C synthetisiert. Aus dem Sulfat wurde die freie Base mit wässrigem Ammoniak erhalten. Die Ausbeute konnte gegenueber der Literaturangabe wesentlich erhöht werden, indem die wässrige, 40-prozentige Formaldehyd-lösung sehr langsam (über 5 h) in die Lösung bestehend aus Oxin und H_2SO_4 c zugetropft wurde. Das Produkt wurde nach 5-maligem Umkristallisieren aus N,N-Dimethylformamid und Wasser mit Alkohol analysiert.

Ausbeute: 65 %

Schmp.: 245.8 °C (Lit.: 246°C)

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (302)

	C %	H %	N %
Ber.	75.48	4.63	9.27
Gef.	75.52	4.87	9.16
	75.50	4.76	9.25

Beryllium-, Calcium-, Mangan-, Kobalt- und Uranal-
Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methan-Komplexe

In einem 400 ml 4-Hals-Kolben, versehen mit KPG-Rührer, Kühler mit Trockenrohr und Thermometer wurden 0.0125 Mol Bis-(8-Hydroxychinolyl)-Methan in 25ml N,N-Dimethylformamid gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde in einen Thermostaten gebracht, und bei 55°C wurden in kleinen Portionen 0.01 Mol Beryllium-(3.338g), Calcium- (3.649g), Mangan- (3.797g), Kobalt-(3.837g) bzw. Uranaltrichloracetat (6.489g) unter starkem Rühren über einen Zeitraum von drei Stunden hinzugegeben. Danach wurde eine weitere Stunde bei 55 °C gerührt und das Reaktionsprodukt 4 Stunden auf 80°C erwärmt. Die Niederschläge wurden abgesaugt, dreimal beim Kochpunkt des Lösungsmittels in demselben digeriert, danach mit heissem Alkohol gewaschen. Zunächst wurden die Präparate im Wasserstrahlvakuum bei 100°C in einer Trockenpistole über CaCl_2 von anhaftendem Lösungsmittel befreit. Die lufttrockenen Proben wurden zur quantitativen Analyse verwandt. Ergebnisse s. Tabelle 5.

Ausbeuten : zwischen 97.0 und 98.6 %

KORSHAK ³⁴⁾ reinigt die Polymeren von überschüssigem organischen Liganden mit siedendem Nitrobenzol und danach mit Alkohol. Für die Polymeren des Mangans und Kobalts wurde festgestellt, daß nach zweimaligem, kurzen Digerieren dieser Verbindungen in Nitrobenzol beim Kp. des Lösungsmittels sich ein erheblicher Anteil der Komplexe bereits zersetzt hatte.

3 A n a l y s e n

C-H-N-Bestimmungen

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanalysen wurden freundlicherweise vom Pharmazeutischen Institut der Marburger Philipps-Universität durchgeführt.

Halogen

Die chlorhaltigen Verbindungen wurden nach Wurzschnitt in einer Universalbombe mit Natriumperoxid und einigen Zusätzen aufgeschlossen. Das Chlorid wurde anschließend nach Volhard titriert.

Metallanalysen

Beryllium und Mangan wurden als Beryllium (resp. Mangan)-Ammonium-Phosphat gefällt und gravimetrisch durch Verglühen zum Pyrophosphat bestimmt. Calcium und Strontium wurden chelatometrisch mit AeDTE titriert; Kupfer und Kobalt elektrogravimetrisch, das Uran durch Verglühen zum U_3O_8 ermittelt.

In den Extrakten der Szilard-Chalmers-Trennungen wurden Spuren gelösten K o b a l t s kolorimetrisch mit Nitroso-R-Salz (Natrium 1-Nitroso-2-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonat) bestimmt⁶⁴). Standardlösungen wurden aus Kobalt(II)-nitrat-6-hydrat für den Konzentrationsbereich 1-100 γ /ml hergestellt. Alle Messungen wurden bei pH-5.5 durchgeführt. Die Transparenz wurde bei 550 m μ gegen den Blindwert der Lösung gemessen. Aus der aufgenommenen Eichkurve geht hervor, daß die Absorption im Bereich von 1-40 γ Co/ml proportional der Kobalt-Konzentration ist. Die Reproduzierbarkeit der Eichwerte mit derselben, 10 Tage alten, im Dunkeln aufbewahrten Reagenzlösung betrug ca. $\pm 0.8\%$.

Ebenso wurden geringe Mengen C a l c i u m kolorimetrisch bestimmt. Mit Murexid (Ammoniumpurpurat) als Reagenz kann das Calcium noch in einer Konzentration von 0.02 γ /ml erfaßt werden; die Absorption ist proportional der Calciumkonzentration bis etwa 3 γ /ml, wie einer Eichkurve entnommen werden konnte. Das Reagenz ist außerordentlich temperaturempfindlich, jedoch bei 0 bis +4°C mehrere Tage unverändert haltbar. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, mußten alle Messungen bei dieser Temperatur und bei einem gleichbleibenden pH-Wert von 11.3, der mit Hilfe eines pH-Meters kontrolliert wurde, durchgeführt werden. Die Transparenz wurde, wie angegeben, bei 505 m μ gegen einen Blindwert gemessen.

4 Apparate

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem "Autoprep", "Automatic Preparative Gas Chromatograph" (Modell A-700, der Firma Wilkins Instrument and Research, Inc.) durchgeführt. Als Kolonnenfüllung diente "Silicone oil DC-200 on Celite."

Für die kolorimetrischen Metallbestimmungen wurde ein Metrohm Spektralkolorimeter, E 1009, benutzt. Gegeneinander abgestimmte Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm wurden von der Firma Hellma bezogen.

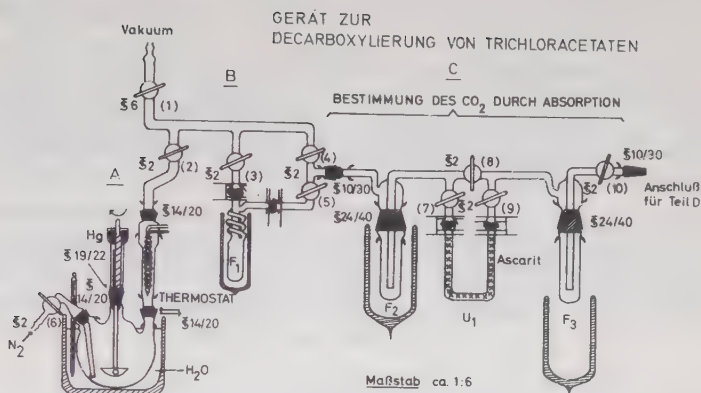
Alle pH-Messungen wurden mit einem Knick pH-Meter, Typ 26, in Verbindung mit einer Einstabkette der Firma Schott, Mainz, vorgenommen.

Für die heterogenen Extraktionen wurde ein Schüttelapparat, "Super-Mixer" (Lab-Line Instruments, Inc., USA) eingesetzt.

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten diente eine Kofler-Bank sowie ein Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli (Firma Büchi, Schweiz).

4.1 Apparatur zur Decarboxylierung von Trichloracetaten

Zur quantitativen Bestimmung der bei der Zersetzung von Metalltrichloracetaten in Gegenwart von Protonen sich bildenden Produkte, wie CO_2 , CO und CHCl_3 (evtl. Spuren von CCl_4), wurde die folgende Apparatur entwickelt. Sie besteht aus 5 Teilen, von denen der letzte - zur Bestimmung von Kohlenmonoxid - hier nicht abgebildet ist. (Hierzu vergl. Houben Weyl, Bd.II, Analytische Methoden, S.772)



Abschnitt A enthält den in ein regulierbares Wärmebad eintauchenden Reaktionskolben K, der mit einem Gaseinleitungsrohr für trockenen Stickstoff, einem KPG-Rührer und einem Kühler versehen ist. Über den Kühler ist das Reaktionsgefäß mit einem System von Kühlfallen und Absperrhähnen verbunden (Abschnitte B-D).

Abschnitt B nimmt die gasförmigen Reaktionsprodukte wie teilweise das CHCl_3 und das gesamte CO_2 auf und kondensiert sie in der Reihenfolge ihrer Festpunkte und/oder absorbiert dieselben. Über Hahn 1 läßt sich die ganze oder Teile der Gesamtapparatur evakuieren. Dieser Teil enthält ebenfalls die Falle F_1 , die mit CO_2 /Trockeneis gekühlt als Sicherheitsfalle dient und in welcher Teile des entstehenden Chloroforms sowie eine gewisse Lösungsmittelmenge kondensiert werden.

Abschnitt C dient der Reinigung und/oder der Absorption des Kohlendioxids an Ascorbit. Entweder wird das Kohlendioxid unter Ausschaltung des U-Rohres U_1 in die Falle F_2 mit fl. N_2 ausgefroren und durch Vertauschen der Kühlmittel nach F_3 überdestilliert. Durch den Anschluß des Teiles D der App. kann nun das CO_2 durch Druckmessung bei konst. Volumen bestimmt werden; oder aber man benutzt das abwechselnde Überdestillieren von F_2 nach F_3 und vice versa ausschließlich zur Reinigung, um das CO_2 danach durch entsprechendes Umschalten der Hähne 7, 8 und 9

im Uhrohr U_1 an Ascarbit zu absorbieren. Ohne die Reaktion unterbrechen zu müssen, kann das U-Rohr von Zeit zu Zeit zur Wägung gebracht werden.

Das nicht kondensierte und absorbierte CO wird in den hier nicht abgebildeten Teil der App. überführt, der aus einer Gasbürette und einem System von U-Rohren und Waschflaschen besteht, die zur Mikrobestimmung des CO mit Jodpentoxyd dienen; dieser 5. Teil der App. kann an Abschnitt C angeschlossen werden für den Fall, wo die Bildung von CO beobachtet wurde.

Nach Beendigung der Decarboxylierungsreaktion wird zunächst die Gasbürette zur Gesamtapparatur hin abgeschlossen, von dieser getrennt und an dieselbe Verbindungsstelle der Teil D angeschlossen, durch nochmaliges Auftauen des CO_2 in Falle F_3 dasselbe nach F_4 und von dort nach F_5 destilliert. Danach

BESTIMMUNG DES CO_2 DURCH DRUCKMESSUNG $V = \text{const.}$

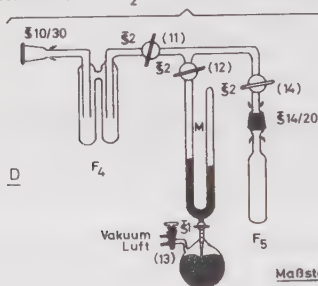


Abb. 18

Maßstab: ca 1:6

wird der Hahn (11) geschlossen. Kühlfalle F_5 läßt man sich auf Raumtemperatur erwärmen und mißt den Druck in mm Hg bei konstantem Volumen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, den Verlauf der Reaktion mehrere Male in gewissen Zeitabständen zu verfolgen. Bevor der Manometerteil D (von Hahn (11) bis zur Falle F_5) zusammengesetzt wurde, ist sein Volumen bestimmt worden.⁵ Die Methode ist auf die quantitative Wiedergewinnung des CO_2 geprüft worden, indem das CO_2 eines bekannten Volumens einer standardisierten $NaHCO_3$ -Lösung² aufgefangen wurde.

Nach jeder Druckmessung wurde das CO_2 erneut in F_5 ausgefroren und nach Beendigung der Reaktion zur Kontrolle in U_1 noch einmal absorbiert.

Chloroform und Spuren von CCl_4 wurden aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches im Kolben K sowie dem Inhalt der Kühlfalle F_1 gaschromatographisch bestimmt.

4.2 Versuchsbeschreibung

In den Reaktionskolben K wurde die berechnete Menge Dibenzoylmethan in 20 ml eines Lösungsmittels gelöst und mit Hilfe eines Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Gesamtapparatur wurde mit einem schwachen Strom trockenen Stickstoffs gespült, bevor die in eine kleine Kapsel eingewogene Menge des Metalltrichloracetates in K eingebracht wurde. Dieser Zeitpunkt galt als Beginn der Reaktion.

Die gasförmigen bzw. leichtflüchtigen Reaktionsprodukte wurden mit N_2 in die Teile der Apparatur B-D übergetrieben und aufgefangen. Wurde das CO_2 an Ascarit absorbiert, so wurde das U-Rohr wiederholte Male ausgewogen. Während des Auswägens wurde der N_2 -Strom unterbrochen und das CO_2 solange ausgefroren. Für jeden Versuch wurden Kontrollmessungen durchgeführt, indem das CO_2 stattdessen durch Druckmessung bei konst. Volumen im Abschnitt D der Apparatur bestimmt wurde. Die vom Reaktionsbeginn an gemessene Menge freiwerdenden Kohlendioxids wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit graphisch dargestellt; daraus konnte durch Interpolation die Zeit des 50-prozentigen Umsatzes ermittelt werden.

5 Bestrahlungen

5.1 Vorbereitung der Targets

Reinigung der Chelatpolymeren von Monomereinheiten

Die Reinigung der Chelatpolymeren von überschüssigem organischen Liganden erfolgte mit heißem DMF, wie ausführlich bei der Darstellung dieser Verbindungen beschrieben. Die luftgetrockneten Pulver wurden in einem Achatmörser staubfein zerkleinert und für die Bestrahlung in kleine Polyäthylenbeutel eingeschweißt.

Vorbehandlung der Polymeren mit wässrigen Lösungen

Die Targetverbindungen wurden vor der Bestrahlung von endständigen bzw. an der Oberfläche des Polymeren adsorbierten Kobalt- resp. Calciumionen sorgfältig gereinigt. Damit sollte infolge Herabsetzung der Isotopenverdünnung eine Erhöhung der spezifischen Aktivität in der wässrigen Extraktionsphase erreicht werden.

Vorbehandlung des Kobalt-Polymeren für Versuchsserien

- (a) Bestrahlung von Proben nicht vorbehandelter Targets, wie sie nach der Reinigung mit organischen Lösungsmitteln anfielen. (s.o.)
- (b) Ca. 2 g des Polymeren wurden etwa dreimal je eine Minute in einem Schütteltrichter mit 10 ml $10^{-2}n$ HNO_3 geschüttelt und anschließend mit Wasser gewaschen. Danach wurde in der wässrigen Phase so gut wie kein Metall mehr nachgewiesen. Die Substanz wurde im Exsikkator über Silicagel getrocknet.
- (c) 2 g des Polymeren wurden mit einer $0.5n$ NH_4NO_3 -Lösung von pH-2.05 vorbehandelt, mit Wasser gewaschen⁴ und getrocknet.

Vorbehandlung des Calcium-Polymeren

Die Vorbereitung zur Bestrahlung der Calciumverbindungen für die Versuchsserien (A), (B) und (C) wurde nach dem gleichen Verfahren, wie soeben beschrieben, durchgeführt.

(A) Ohne Vorbehandlung

(B) Waschflüssigkeit: $10^{-5}n$ HNO_3

(C) " : $0.5n$ NH_4NO_3 von pH-4.30.

5.2 Bestrahlung und Aufarbeitung der Proben

Die Neutronenbestrahlung der Targets wurde im Forschungsreaktor Frankfurt (FRF) mit einem thermischen Neutronenfluß von $3.5 \times 10^{11} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2\text{s}$ durchgeführt. Die Bestrahlungsbedingungen wurden für die verschiedenen Proben so weit wie möglich konstant gehalten. Die Kobalt-Verbindung wurde stets 20 min., das Calcium-Polymere 24 Stunden lang bestrahlt. Alle Targets wurden drei Stunden nach Bestrahlungsende der heterogenen Extraktion unterworfen.

5.3 Abtrennung der Rückstoßatome

Säulenverfahren

40-60 mg des Kobalt-Polymeren wurden in eine Austauschersäule mit den Abmessungen 4x120 mm gefüllt und einmal mit 30 ml 10^{-2} n HNO_3 , zum anderen mit 30 ml einer $0.5 \text{ n NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung von pH-2.05 mit einer Tropfgeschwindigkeit von 1 ml/min eluiert. Eluate von je einem ml wurden gesammelt und die Ausbeuten bestimmt. Metallanalysen sowie die Berechnung der Anreicherungs-faktoren wurden für Gruppen vereinigter Eluate durchgeführt.

Diskontinuierliches Extraktionsverfahren

25-40 mg der bestrahlten Targetssubstanzen wurden in ein trockenes Zentrifugenglas eingewogen, mit 5 ml eines entsprechenden Extraktionsmittels versetzt und die Zeit gestoppt. Unmittelbar anschließend wurde die Extraktion in dem Vibrationsmischer vorgenommen. Die weitere Aufarbeitung des Extraktes zur Metallbestimmung und Aktivitätsmessung geht aus dem Schema der Abb.5 hervor.

6 Aktivitätsmessungen

Aktivitätsmessungen des ^{47}Ca wurden 8 Tage, des ^{60}Co 10 Tage und des ^{45}Ca 30 Tage nach der chemischen Abtrennung vorgenommen.

6.1 Gammamessung

Als Detektor zur Messung der Gammastrahlung von ^{47}Ca und ^{60}Co diente ein 2"-NaJ(Tl)-Bohrlochkristall mit einer Auflösung von ca. 10 %. Als Meßanordnung wurde der automatische Probenwechsler ISO/MATIC (Modell 707) der Firma Baird Atomic verwandt, zu dem eine 2"-Bohrlochkristall-Photomultiplier-Montage mit einer 3"-Bleiabschirmung, ein Spektrometer (Modell 530) und ein Drucker (Modell 610) gehörten. Die Messungen konnten sowohl integral wie im Kanal durchgeführt werden.

Wegen der harten Gammastrahlung wurden sowohl die ^{47}Ca als auch die ^{60}Co -Proben als Flüssigkeiten von 1 ml Volumen gemessen. Zur Bestimmung der spezifischen Gesamtaktivität wurden die Targetmetalle in die gleiche chemische Form überführt, wie sie in den Extrakten vorlagen und mit der gleichen Zählordnung gemessen.

6.2 Betamessung

Mit einer 2 π -Geometrie wurde die Betaaktivität von ^{47}Ca in einem fensterlosen Methandurchflußzähler der Firma Friesseke und Höpfner (FH 407) gezählt. Dieser Meßplatz war mit einem Handprobenwechsler (FH 411) und einem Strahlenmeßgerät (FH 49) verbunden.

Die Extraktionsproben, die das ^{45}Ca in fast trägerfreier Form enthielten, wurden in kleinen Präparategläschen eingedampft und so zur Messung gebracht. Eine Korrektur für Selbstabsorption war in diesem Falle überflüssig.

Zur Bestimmung der spezifischen Gesamtaktivität von ^{45}Ca wurde das Calciumpolymere verascht und ebenfalls als Nitrat zur Messung gebracht, diesmal allerdings unter Berücksichtigung der Selbstabsorption. Um die Unterschiede der Selbstabsorption für verschiedene Schichtdicken des zu messenden Präparates zu kompensieren, wurde eine empirische Eichkurve mit einer Reihe von Proben bekannter Schichtdicken und konstanter spezifischer Aktivität aufgenommen; hierzu wurden die Zählraten gegen die Schichtdicken (mg/cm^2) bis zur maximalen Reichweite des Betastrahlers (unendliche Schichtdicke) aufgetragen.

Aus dieser Kurve wurde die Aktivität ermittelt, die man mit derselben Meßanordnung ohne Selbstabsorption erhalten würde. Damit aber sind die auf Selbstabsorption korrigierten Meßwerte der spezifischen Gesamtaktivität unmittelbar mit denjenigen der abgetrennten, trägerfreien Proben der Extrakte vergleichbar. Die Reinheit des Betastrahlers ^{45}Ca wurde durch Abfallmessungen über einen längeren Zeitraum sichergestellt.

6.3 Gamma-Spektren

Die radiochemische Reinheit der zur Aktivitätsmessung bestimmten Proben wurde γ -spektrometrisch überprüft. Für die Aufnahme von Gamma-Spektren bestand die Meßanordnung aus einem Vielkanalimpulshöhenanalysator der Firma Nuclear Data (ND 181 FMR) mit angeschlossenen Quarz und Silice-Scintibloc (3"x3"-Bohrlochkristall, Auflösung 8.5%). Letzterer befand sich in einer Bleiabschirmung von Friesseke und Höpf-

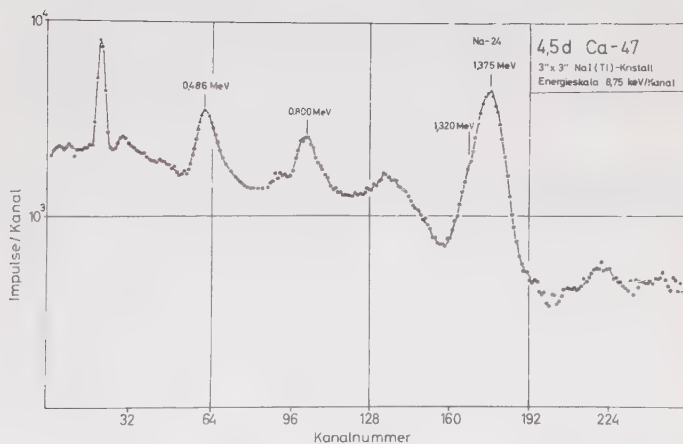


Abb. 19

ner (FH 412). Die Hochspannungsversorgung für Photomultiplier und Analysator erfolgte durch ein Gerät der Firma Nucletron (Typ NU 1250 B). Als Ausgabeeinheiten wurden ein X-Y-Schreiber (Moseley 7590 CM) sowie ein Tally-Lochstreifendrucker benutzt. Für die Abfallmessungen des ^{47}Ca -Gammapektrums

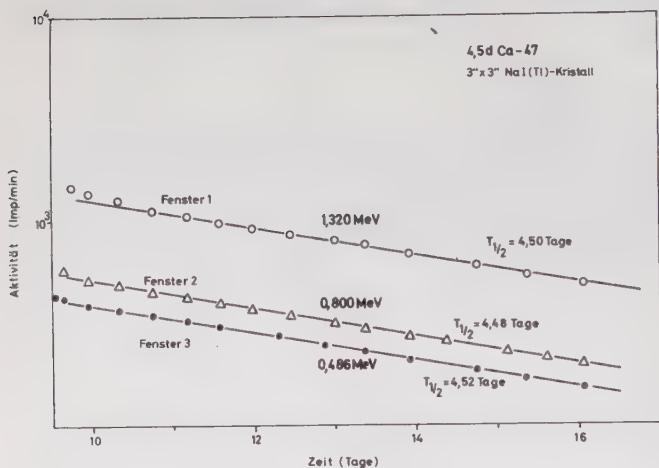


Abb. 20

wurde zusätzlich eine Spektrum-Stabilisator-Einheit (ND 502) in die beschriebene Meßanordnung geschaltet.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) L.SZILARD und T.A.CHALMERS, Nature 134, 462 (1934)
- 2) H.EBIHARA und K.YOSHIHARA, Bull.Chem.Soc.Japan 32, 116 (1959)
- 3) H.EBIHARA und K.YOSHIHARA, Radiochimica Acta 4, 167 (1965)
- 4) W.BUSER, P.GRAF und Ü.IMOBERSTEG, Zeitschr.f.Elektrochemie 58, 605 (1954)
- 5) F.H.VERHOECK, J.Am.Chem.Soc. 56, 571 (1934); ibid.61, 186 (1939); ibid.65, 1919 (1943); ibid.67, 1062 (1945); ibid.72, 299 (1950)
- 6) H.SCHENKEL und M.SCHENKEL, Helv.Chim.Acta 31, 514 (1948)
- 7) J.E.ROBERTS, J.Am.Chem.Soc. 83, 1087 (1961)
- 8) H.GOLDSCHMIDT und R.BRAEUER, B. 39, 109 (1906)
- 9) G.A.HALL und F.H.VERHOECK, J.Am.Chem.Soc. 69, 613 (1947)
- 10) O.De GROOTE, Bull.soc.chim.Belg. 37, 225 (1928)
- 11) E.D.HUGHES und C.K.INGOLD, Chem.Soc. 1935, 244; Trans.Faraday Soc. 34, 185 (1938)
- 12) J.SALMI und R.KORTE, Anal.Acad.Fennicae, A.54, 10 (1940)
- 13) L.W.CLARK, J.Phys.Chem. 63, 99 (1959); ibid.63, 1760 (1959); ibid.64, 917 (1960); ibid.64, 1758 (1960)
- 14) G.FRAENKEL, J.Am.Chem.Soc. 76, 15 (1954)
- 15) A.LUETTRINGHAUS und H.W.DIRKSEN, Angew.Chem. 75, 1059 (1963)
- 16) W.M.WAGNER, Proc.Chem.Soc. 1959, 229
- 17) W.M.WAGNER, Diss. 1962
- 18) W. von E.DOERING und K.HOFFMANN, J.Am.Chem.Soc. 76, 6162 (1954)
- 19) J.HINE, "Divalent Carbon", Roland Press Comp., New York, N.Y. 1964, 36
- 20) W.KIRMSE, "Carbene Chemistry", Acad.Press, New York und London, 1964, 146
- 21) G.P.TILLEY und J.E.ROBERTS, Inorgan.Chem. 2, 745 (1963)
- 22) L.QUILL und M.L.SALUTZKY, Anal.Chem. 24, 1453 (1952)
- 23) A.P.KRAPCHO et al., J.Organ.Chem. 27, 3096 (1962)
- 24) V.V.KORSHAK et al., Vysokomol.Soedin. 1:No.12, 1764-71 (1959)
- 25) R.KLUIBER und J.LEWIS, J.Am.Chem.Soc. 82, 5777 (1960)
- 26) R.S.BOTTEI und D.QUANE, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1919 (1964); ibid. 21, 265 (1961); 26, 537 (1964); 23, 245 (1961)

- 27) C.N.KENNEY, Chem. and Ind. 1960, 880
- 28) J.C.BAILLAR, W.A.D.C. Techn. Rep. No.57-657
- 29) B.P.BLOCK et al., J.Inorg.Nucl.Chem.24, 365 (1962)
- 30) K.V.MARTIN, J.Am.Chem.Soc. 80, 233 (1958)
- 31) J.S.OH and J.C.BAILLAR, J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 1225 (1962)
- 32) E.H.HOLST, Dissertation 1955, Pennsylvania State University, USA
- 33) V.V.KORSHAK, Vysokomol.Soedin. 2:No.4, 492-497 (1960)
- 34) V.V.KORSHAK, ibid.2:No.4, 498-507 (1960)
- 35) N.A.GLUKOV et al. ibid.2:No.5, 791-792 (1960)
- 36) A.E.COMYNS, A.E.R.E. C/M 320
- 37) D.L.BAULCH und J.F.DUNCAN, "U.N. Peaceful Uses of Atomic Energy", Proc.Second Int.Conf.Geneva, 29, 400 (1958)
- 38) G.HARBOTTLE und N.SUTIN, Advances in Inorg. and Radiochem. 1, 267 (1959)
- 39) L.V.GROSHEV, A.M.DEMIDOW, V.N.LUTSENKO u. V.J.PELEKHOV, "Atlas of γ -Ray Spectra from Radioactive Capture of Thermal Neutrons", Pergamon Press London 1959
- 40) H.MUELLER, "Untersuchungen über den Mechanismus des Szilard-Chalmers-Prozesses in Festkörpern mittels homogener Mischkristalle ...", Habilitationsschrift, Freiburg/Brg., 1964
- 41) W.F.LIBBY, J.Am.Chem.Soc. 69, 2523 (1947)
- 42) J.M.MILLER, J.W.GRYDER und R.W.DODSON, J.Chem.Phys.18, 579 (1950)
- 43) J.E.WILLARD, Ann.Rev.Nuclear Sci.3, (1953)
- 44) G.HARBOTTLE, J.Am.Chem.Soc. 82, 805 (1960)
- 45) F.SEITZ und J.S.KOEHLER, "Solid State Physics", Vol.2, Academic Press Inc., New York, N.Y. 1956
- 46) W.P.NORRIS and B.J.LAWRENCE, Anal.Chem. 25, 956 (1953)
- 47) W.SELLMANN, EGGERBERT u. G.PFENNIG, "Radionuklid-Tabellen", Bundesministerium für wiss.Forschung, Karlsruhe
- 48) NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE, NAS-NS, 3041, "The Radiochemistry of Cobalt"
- 49) NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE NAS-NS, 3010, Jan 1960, "The Radiochemistry of Barium, Calcium and Strontium"
- 50) M.BRUNO e Umberto BELLUCO, La Ricerca Scientifica, 1956, 2085
- 51) R.MUENZE, L.BARANIAK, Kernenergie, 4.Jahrg., Heft 8/61, S.641

- 52) A.WEISS, R.DOERING und M.HILLMAN, in Progress Rep., Nuclear Engineering Departm., Brookhaven Nat.Lab., April 1960
- 53) N.IKEDA, K.YOSHIHARA et al., Bull.Chem.Soc.Japan, 34, 1705 (1961)
- 54) P.SÜE and T.YUASA, J.Chim.Phys.41, 160 (1944)
- 55) N.IKEDA, K.YOSHIHARA and N.MISHIO, Radioisotopes, 8, 242 (1959)
- 56) P.Y.FENG, L.MAMULA und F.F.VETROVEC, Chem. and Eng.News 41, No 28, 54, (1963)
- 57) K.H.KIMBEL and J.WILLENBRINK, Naturwiss. 45, 567 (1958)
B.L.FUNT, A.HETHERINGTON, Science, 129, 1429 (1959b)
- 58) J.PAULEY and P.SÜE, J.phys.radium 18, 22 (1957)
- 59) A.NATH, J.SHANKER, Chem.Eff. of Nucl.Tranf. Vol.I, Proc. of a Symp. Prag 24-27 Okt.1960; Current Sci.(India) 22, 372 (1953); Proc. U.N. Intern. Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, 2 nd, Geneva, 20, 58 (1958)
- 60) HOUBEN WEYL, "Methoden der Organischen Chemie", Allgem. Lab. Praxis, Teil 2, 831 (1959)
- 61) K.STARKE, J.Inorgan.Nucl.Chem. 26, 1125 (1964)
- 62) S.V.LIEBERMANN und WAGNER, J.Organ.Chem.14, 1001 (1949)
- 63) H.SCHÜLLER, J.Prakt.Chemie 88, 180 (1913)
- 64) SANDELL, "Colorimetric Metal Analysis", in Chem.Analysis, 3rd Edition, Interscience Publishers, Vol.3, 415(Co), 368(Ca) (1959)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. K. Starke, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, möchte ich für alle Anregungen und die mir jederzeit großzügig gewährte Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. H. Ringsdorf vom Institut für Polymere der Universität Marburg für wertvolle Diskussionen.

Weitere Unterstützung dieser Arbeit verdanke ich dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Nato-Stipendiums.

L e b e n s l a u f

Am 2. September 1935 wurde ich in Berlin geboren. Meine Eltern sind der Diplomvolkswirt Dr. Gerd Möhlmann und seine Ehefrau Margarete, geborene Röding.

Von 1942-1948 besuchte ich die Volksschule in Berlin-Siemensstadt und anschließend die Freiherr-vom-Stein-Schule, eine Oberrealschule, in Berlin-Spandau, die ich im März 1955 mit dem Reifezeugnis verließ.

Für das SS 1955 ließ ich mich an der Technischen Universität in Berlin-Charlottenburg für die Fachrichtung Allgemeine Ingenieurwissenschaften, Abteilung Chemie, immatrikulieren. Ich habe diese Hochschule bis zum SS 1957 besucht.

Am 17. Oktober 1957 wurde ich bei einem Besuch in Ost-Berlin vom Staatssicherheitsdienst der Zone widerrechtlich festgenommen und verhaftet. Wegen angeblich konspirativer Tätigkeit an ostdeutschen Hochschulen wurde ich im März 1958 zu 10 Monaten Haft verurteilt.

Nach meiner Entlassung am 15. September 1958 setzte ich mein Chemie-Studium an der Marburger Philipps-Universität fort, legte hier im Frühjahr 1959 die Chemie-Vordiplom-Prüfung und im März 1962 das Hauptdiplomexamen ab.

Im Institut für Kernchemie der Marburger Universität habe ich in den Jahren 1962-1963 eine Diplomarbeit angefertigt. Die vorliegende Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. K.Starke zum Teil im Department of Chemistry der Universität von Kentucky, USA, von September 1964 bis Oktober 1965 und wurde am Institut für Kernchemie der Marburger Universität bis zum September 1966 fortgesetzt.

